МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
КИЕВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ТАРАСА ШЕВЧЕНКО

Н.А. Давиденко, И.И. Давиденко

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Монография

КИЇВський ВПЦ УНІВЕРСИТЕТ 2016

УДК 544.528.2:519.72:621.382
ББК 24.5:22.18
Д13

Рецензенты:
д-р хим. наук, проф., чл.-кор. НАН Украины С.Я.Кучмий,
д-р физ.-мат. наук, проф. Ю.А.Резников

Рекомендовано к печати
ученым советом химического факультета
(протокол № 11 от 26 мая 2016 года)

Давиденко Н.А., Давиденко И.И.

Д13 Полимерные композиты для информационных технологий : монография / Н.А. Давиденко, И.И. Давиденко. – К.: Издательско-полиграфический центр "Киевский университет", 2016. – 319 с.

ISBN 978-966-439-897-5

Монография посвящена анализу современного состояния исследований в области информационных сред, особенностям фундаментальных физических процессов в средах с полимерными композитами и особенностям их применения для записи оптической информации, модуляции световых потоков, фотоэлектрических преобразователей. Рассмотрены закономерности, связывающие фото-, электрофизические и химические свойства полупроводниковых полимерных пленок, содержащие сенсибилизирующие добавки, которые влияют на эффективность информационных сред.

Для научных сотрудников и инженеров, занимающихся исследованием, разработкой и применением окрашенных полимеров в информационных средах, оптоэлектронике и телеэнергетике, студентов, аспирантов, преподавателей вузов химического и физического профиля.

УДК 544.528.2:519.72:621.382
ББК 24.5:22.18

ISBN 978-966-439-897-5

© Давиденко Н.А., Давиденко И.И., 2016
© Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ИПЦ "Киевский университет", 2016

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы используются во всех сферах жизни и деятельности человека. С развитием информационных технологий эти материалы и композиты на их основе стали практически незаменимыми при создании материальных носителей (сред) для записи, хранения, отображения и обработки информации. Это обеспечивается такими свойствами, как пластичность, электро- и фотопроводимость, чувствительность к постоянным и переменным электрическим и магнитным полям, фоточувствительность, а также возможностью изменения характеристик сред внешними физическими воздействиями. Свойства и характеристики массивных образцов сред на основе органических материалов, в отличие от неорганических, определяются преимущественно свойствами структурных единиц, т.е. молекул, а не их пространственной организацией. Поэтому разработка и создание информационных сред является продуктом совместной работы широкого круга специалистов в области физики и химии. Практические результаты такого сотрудничества в настоящее время представлены и используются в виде устройств для голографии и ксерографии, жидкокристаллических и органических излучающих дисплеев, сенсоров, волоконных линий передачи информации, фотоэлектрических преобразователей. Следует ожидать появления на потребительском рынке разработок молекулярной электроники и спинтроники.

Предлагаемая читателю монография направлена на дальнейшее развитие и популяризацию научного направления «Фотоника полупроводниковых композитов», содержит в основном экспериментальные результаты, полученные авторами с коллегами после опубликования работ [1-4]. Она состоит из 7-ми глав, в которых обсуждаются примеры полимерных композитов для различных информационных сред с фоточувствительными и в первую очередь фотополупроводниковыми свойствами.

В 1-й главе кратко рассмотрена история создания носителей информации, современное состояние, степень востребованности и перспективы дальнейшего развития и предельные возможности регистрации и обработки информации.

Во 2-й главе рассмотрены такие наиболее интересные современные тенденции развития информационных технологий, как

миниатюризация, переход к наноструктрам и нанотехнологиям, перспективы молекулярной электроники.

В 3-й главе кратко обсуждены основные модельные представления о процессах в фотопроводящих полимерных композитах при взаимодействии со светом и определяющие их факторы.

В 4-й главе обсуждаются свойства голографических регистрирующих сред на основе олигомеров и соолигомеров различного строения для фототермопластического способа записи информации. Приведены примеры практического использования этих сред.

5-я глава посвящена обсуждению примеров сред для записи поляризационных дифракционных решеток и голограмм. Такие сре-ды представляются перспективными для увеличения плотности записи информации.

В 6-й главе на примере новых азополимеров и металлокомплексов на их основе рассмотрена возможность создания тонкопленочных электрооптических модуляторов. Наличие магнитных ионов металлов предполагает возможность магнитооптического эффекта в таких средах.

В 7-й главе рассмотрены особенности фотопроводящих полимерных композитов различного состава для фотовольтаических применений.

Рассмотренные примеры светочувствительных полимерных композитов и результаты исследования свойств, определяемых химическим строением их компонент, по мнению авторов, дают возможность углубленного понимания современного состояния развития информационных технологий вообще и информационных сред в частности. Научные подходы, разработанные модели, методы и результаты исследований могут быть полезными специалистам, работающим с окрашенными полимерными композитами с фотополупроводниковыми свойствами, студентам, аспирантам, преподавателям вузов химического и физического профиля.

Авторы глубоко признательны Ю.П.Гетманчуку, Л.А.Вретик, А.А.Ищенко, В.Н.Кокозею, Л.И.Костенко, Д.Д.Мысыку, Е.В.Мокринской, И.И.Савченко за специально синтезированные, охарактеризованные и любезно предоставленные образцы полимеров, красителей, металлокомплексов и плодотворное обсуждение результатов исследований, а также Н.Н.Куранде, В.А.Павлову, Н.Н.Попенаке,

С.Л.Студзинскому, Л.С.Тонкопиевой, Н.Г.Чуприне за постановку, проведение и результативное обсуждение экспериментов.

1. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников. Киев: Лыбидь, 1994.
2. Давиденко И.И., Аль-Кадими А.Д. Магнитооптическое контактное копирование и его применение. Киев: София А, 2002.
3. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. Киев: Наукова думка, 2005.
4. Давиденко И.И. Информационные среды. Киев: ИПЦ «Киевский университет», 2010.

Глава 1 Определение и регистрация информации, предельные возможности

1.1. Определение информации

Прежде чем исследовать способы и возможности регистрации информации, а также используемые для этого среды и носители, логично вначале выяснить, что же представляет собой информация. На бытовом уровне мы воспринимаем информацию как набор сведений, независимо от формы их представления, часто включая свою субъективную оценку этих сведений. В настоящее время не существует единого научного определения информации. В различных областях науки это понятие описывается своим специфическим набором признаков. Например, в информатике информация является базовым понятием. В данном случае невозможно дать его определение через более «простые» понятия.

С точки зрения пользователя информация имеет два аспекта – количественный и качественный. В зависимости от обстоятельств один из них может доминировать. Иногда важным является количество информации, а иногда – качественное свойство сообщения, его содержание. Условно информацию можно классифицировать, во-первых, по способу восприятия: зрительная, аудио, тактильная, обонятельная и вкусовая. Такая классификация соответствует пяти существующим у человека органам чувств. Кроме того, информация может быть классифицирована по форме представления: текстовая, числовая, графическая, звуковая. Это, так сказать, два объективных критерия классификации. Более или менее объективным критерием классификации информации является ее назначение: массовая информация, специальная информация, секретная информация и личная информация. Субъективным критерием классификации информации является ее оценка по значению: актуальная, достоверная, понятная, полная, полезная и т.д.

Определение информации на бытовом уровне далеко от того, которым оперирует теория информации. При научном подходе должна

быть исключена субъективная оценка. Следует признать, что мы не в состоянии пока должным образом исследовать процесс мышления и не можем в настоящее время ввести в теорию информации какой-либо элемент, включающий человеческую оценку. В толковом словаре Вебстера дается следующее определение: «Информация – сообщение или получение знаний или сведений. Факты, приготовленные для сообщения, в отличие от тех, которые воплощены в мысли или знания. Данные, новости, сведения, знания, полученные путем изучения или наблюдения». Т.е. информация есть сырой материал и состоит из простого собрания данных, тогда как знание предполагает некоторые размышления и оценочные рассуждения, организующие данные путем сравнения и классификации. Следующий шаг приводит к научному знанию и формулировке научных законов [1].

Вообще, теория информации является достаточной популярным сейчас направлением науки. Она позволяет решить некоторые, но далеко не все, проблемы развивающихся информационных технологий, являясь лишь базой, фундаментом для их развития. Еще К.Шеннон [2] в 1963 году утверждал, что значение теории информации слегка преувеличено: «Представителям различных наук следует ясно понимать, что основные положения теории информации касаются очень специфического направления исследования, направления, которое совершенно не обязательно должно оказаться плодотворным в психологии, экономике и в других социальных науках».

Ограничение, связанное с тем, что определение информации не делает различия между очень важной информацией и новостью, не имеющей большой ценности, позволяет дать количественное определение информации и трактовать ее как физически измеряемую величину. Такая возможность является одним из фундаментальных достижений теории информации. Количественное определение информации позволяет оценить реальные и потенциальные возможности информационных систем, как то систем связи, хранения, обработки и воспроизведения информации, производить их сравнение. Для того, чтобы сравнить информационную емкость, например, магнитного и оптического дисков, надо уметь вычислять количество информации, которую возможно записать на каждом из них.

Математическое определение величины информации появилось вместе с появлением кибернетики – науки об управлении

и автоматизации динамических процессов [3]. Если некоторая физическая величина может a priori принимать несколько различных значений, то наблюдение одного из этих значений сразу увеличивает информацию об этой физической величине. Т.е. информация есть функция отношения числа возможных ответов до и после получения информации. Для обеспечения аддитивности информации, содержащейся в различных независимых ситуациях, выбирается логарифмический закон.

Рассмотрим следующий пример. Наиболее привычным и легким для понимания является представление информации в двоичном коде. В N двоичных ячеек памяти можно записать 2^N различных информационных текстов. В соответствии с принятым [1] логарифмическим законом в этом случае величина информации, измеряемая в битах, выражается соотношением

$$I_B \equiv N \equiv \log_2 M_N \qquad (1.1)$$

где $M_N = 2^N$ – количество информационных текстов. Согласно (1.1) минимальный объем информации равен минимальному числу двоичных ячеек N. Количество информации I_B можно также определить в ином виде [3]. Если имеется множество M_N различных текстов, то вероятность выборки любого из них равна $P_N = 1/M_N$. Следовательно

$$I_B = -\log_2 P_N \qquad (1.2)$$

Точное, используемое в настоящее время, определение количества информации было дано Клодом Шенноном [2]. Согласно ему количество информации вычисляется следующим образом:

$$I = -\sum_i p_i \ln p_i \qquad (1.3)$$

Суммирование производится по всем символам, а p_i означает вероятность появления символа с индексом *i*. В (1.3) используется натуральный логарифм, поэтому соответствующая ему единица информации называется «натом». Число бит почти в полтора раза больше числа нат, поскольку $I_B = 1/\ln 2 = 1.441$. Определением информации по Шеннону (1.3) более удобно пользоваться в физических исследованиях, а в битах информация исчисляется в компьютерной технике [3]. В вычислительных системах используется еще одна

единица хранения и обработки информации – байт. Это совокупность битов, обрабатываемых компьютером одновременно. В современных компьютерах байт считается равным восьми битам, он может принимать одно из 256 (2^8) различных значений.

Приведенное выше определение информации по Шеннону на первый взгляд может показаться искусственным, но в действительности оно практично и научно. Его основой служит накопление статистических данных с учетом вероятности p_i появления каждого значения. Эти данные одинаково доступны и однозначны для всех наблюдателей. Поэтому такое определение информации является абсолютно объективным, не зависящим от наблюдателя, в нем игнорируются все элементы человеческой оценки.

Возможность описания, определения и вычисления информации имеет большое практическое значение. Оно дает возможность исключить человеческий фактор, оценивая возможности и перспективы той или иной информационной системы или технологии, а также ответить на ряд вопросов, связанных с накоплением, передачей и обработкой информации. Например, конструктора накопителя информации любого типа в первую очередь интересуют его потенциальные функциональные возможности, как то способ представления информации, емкость, быстродействие, габариты и т.д. Ему не важно, будет ли этот накопитель использоваться для записи музыки, текстовой информации или цифровых результатов экспериментальных исследований. Конструкторская разработка оценивается, исходя из функциональных параметров, а не направленности и эффективности использования записанной информации.

В математическом аппарате теории информации используются в основном понятия и методы теории вероятностей, а также математической статистики, линейной алгебры, теории игр и других математических теорий. С их помощью решаются такие проблемы, как описание и оценки методов извлечения, кодирования, передачи, хранения и классификации информации. Современная теория информации включает в себя как разделы теорию кодирования, теорию алгоритмов, теорию цифровых автоматов и некоторые другие. Теоретические оценки очень полезны для формулировки правил и установления реальных точных пределов того, что может быть

практически реализовано в информационных технологиях, а что нет.

Как уже отмечалось, не следует слишком обольщаться и абсолютизировать возможности общей теории информации. В первую очередь это связано со сложностью самой проблемы. Накопление и передача информации, а особенно ее преобразование из одного вида в другой являются технически гораздо более сложными задачами, чем, скажем, превращение энергии из одной формы в другую [4]. Это является существенным препятствием для развития, конкретизации и использования общей теории информации. Не исключено, что для многих практических задач ситуация такова, что обращение к ней окажется бесполезным, а решение этих задач потребует независимых технических методов. И все-таки в настоящее время можно констатировать, что общая теория информации существует и бывают такие образцовые ситуации, в которых основную роль играют закономерности общей теории [4].

Не только точное математическое определение информации, но и само ее понятие является относительно новым, появившимся на недавних стадиях развития человеческих представлений о физическом мире. Объекты материального мира находятся в состоянии непрерывного изменения вследствие обмена энергией. Изменение состояния одного объекта непременно приводит к изменению состояния некоторых других объектов. Это явление в некотором смысле можно рассматривать как передачу сигнала от одного объекта другому. Изменение объекта при передаче ему сигнала называется регистрацией сигнала.

Как считает академик Б.Б.Кадомцев [3], по мере развития естествознания основные разделы физики строились на принципах динамики. Механика материальной точки и законы Ньютона вводят такие основные динамические понятия, как масса, скорость, импульс и сила. Элементарные законы в рамках теоретической механики описываются дифференциальными уравнениями и вариационными методами. Уравнения движения сплошных сред (газов, жидкостей и упругих тел) также построены на базе простейших законов движения материальной точки. Уравнениями динамики являются и уравнения для поля. Термодинамика построена на основе статистической физики и представляет собой лишь специфическую разновидность динамики. Как отмечалось выше, даже обмен сигналами между объектами

физического мира можно рассматривать как обмен энергией.

Только с развитием квантовой физики, при интерпретации квадрата волновой функции как соответствующей вероятности, появилось нечто, совсем не похожее на динамику. Вероятность становится самостоятельным и существенным элементом теории. А.Эйнштейн предполагал, что квантовая вероятность соответствует неполноте описания микрообъекта и может существовать более точная теория, которая объяснит случайность наблюдаемых величин на базе динамики некоторых скрытых параметров. Однако в последние годы было убедительно доказано [3, 5], что локального реализма (т.е. локальных скрытых параметров) нет. Следовательно, квантовая вероятность, как считал Н.Бор, носит более глубокий характер, она придает волновой функции своеобразные черты, имеющие информационный характер.

На уровне сложных физических систем понимание информации как определяющего (наряду с энергией) фактора их динамики позволяет перейти к комплексному рассмотрению существования и развития таких систем, их самоорганизации [6]. Оба аспекта – динамический и информационный – могут играть одинаково важную роль для описания системы. Малые сигналы в сложной физической системе, находящейся на границе устойчивости, могут приводить к существенным последствиям. Мы приходим к проблеме одновременного воздействия на систему сил и информации в условиях сильного отклонения от термодинамического равновесия. Может оказаться, что важна не величина управляющего сигнала, а его форма, т.е. смысловое содержание. Нелинейные динамические процессы в такой системе очень часто приводят к самоорганизации, когда и динамическое, и информационное содержания процесса оказываются согласованными с большой точностью и складываются в единый «организм» [3].

При детальном рассмотрении оказывается, что информация о физической системе неразрывно связана с таким фундаментальным понятием, как ее энтропия. На эту связь еще в 1929 году указал Л.Сигард, исследовавший проблему «демона Максвелла» [1]. Связь между информацией и энтропией вновь была установлена К.Шенноном уже в другом классе задач [2]. Он показал, что информация должна рассматриваться как отрицательное слагаемое энтропии системы,

т.е. информация есть негэнтропия. Впервые понятие негэнтропии («отрицательной энтропии») было предложено австрийским физиком Э.Шредингером в 1943 году. В простом понимании это движение к упорядочиванию, к организации системы.

Поскольку связь энтропии с информацией является фундаментальным свойством последней, то поясним это более детально. Функция Больцмана в статистической физике определяет энтропию, как логарифм числа состояний Г, которые может принимать данная физическая система: S = ln Г. Если вероятность p_i отдельных состояний различна, то более точно энтропия определяется как среднее значение или математическое ожидание ln p_i:

$$S = -\Sigma_i p_i \ln p_i = -\langle \ln p_i \rangle \qquad (1.4)$$

Формально выражения (1.3) для информации и (1.4) для энтропии тождественны, но они имеют совершенно различный смысл: информация (1.3) соответствует одной единственной выборке из числа Г возможных состояний и мера этой информации описывается как I = ln Г. Энтропия же соответствует возможности нахождения системы с некоторой вероятностью 1/Г в каждом из доступных состояний, она может рассматриваться как мера случайности строения системы, поскольку всякая физическая система не полностью определена. Величины I и S оказываются формально равными именно потому, что I отвечает максимуму информации только одного состояния, а S определяется по множеству всех состояний [3, 4].

Иначе говоря, энтропия есть мера недостатка информации, она выражает общее количество отсутствующей информации. Это утверждение представляет собой негэнтропийный принцип информации. Появление информации ΔI во внешнем, по отношению к рассматриваемой системе, окружении невозможно без увеличения энтропии этого окружения на величину, не меньшую ΔI. Т.е. определенная порция порядка может быть усвоена внешними приборами, автоматами или просто внешним миром только за счет появления во внешнем окружении дополнительного беспорядка (теплового движения) с возрастанием энтропии, не меньшим, чем усвоено информации [1, 3]:

$$S + I = \text{const}. \qquad (1.5)$$

Определив таким образом понятие информации и способ ее количественного выражения, можно перейти к рассмотрению основных операций, выполняемых с информацией, а именно – способов представления и отображения, регистрации, хранения, воспроизведения, передачи, преобразования из одного вида в другой и т.п. Для того, чтобы информация как «набор сведений, данных», как «сообщение» могла быть сохранена и/или передана по назначению, она прежде всего должна быть преобразована к виду, пригодному для сохранения и/или передачи.

1.2. Регистрация информации

Для того, чтобы быть отображенной (записанной) на материальном носителе в большинстве случаев информация должна быть соответствующим образом закодирована. Исключение составляет непосредственная регистрация изображений и аналоговых сигналов. Да и то в современных системах они обычно подвергаются определенной обработке и преобразованиям. Кодированием информации являются такие различные операции как представление ее в двоичном коде, в виде печатного текста и т.п. Например, азбуку Морзе, семафорную азбуку и узелковое письмо инков также можно рассматривать как своеобразные способы кодирования информации. Естественно, способ кодирования определяется свойствами информационной среды, способами записи, воспроизведения и т.п. Так, если среда является бистабильной, т.е. возможны два физически устойчивых состояния, соответствующих записанному биту информации и его отсутствию, то информация записывается в двоичном коде.

Вообще бистабильная среда является примером так называемых цифровых информационных сред или сред для цифровой записи информации. При таком способе записи информация преобразуется в последовательность кодовых (цифровых) комбинаций импульсов. Наиболее распространенными и широко используемыми цифровыми средами в настоящее время являются магнитные носители и оптические диски. Также к цифровому виду информация преобразуется в различных системах полупроводниковой памяти. В последние десятилетия способы и средства цифрового отображения и обработки информации развиваются очень быстрыми темпами, а цифровые методы широко используются практически во всех

отраслях науки, техники, технологии и в бытовой аппаратуре [7, 8]. Это обусловлено прежде всего широкими возможностями обработки и преобразования сигналов с помощью средств вычислительной техники, а также значительно более высокой помехоустойчивостью цифровой информации, по сравнению с аналоговой и, соответственно, более высоким качеством воспроизведения.

Среди всех известных в настоящее время информационных сред следует особо выделить оптические среды, т.к. они отличаются наибольшим разнообразием возможных способов организации памяти. Оптическая запись может быть побитовой, фотографической и голографической. В первом случае записывается определенным образом закодированная информация, например, представленная в цифровом виде. Второй способ организации оптической памяти, условно названный фотографическим, предполагает запись распределения интенсивности отраженного от объекта света, т.е. регистрацию плоского изображения этого объекта. Голографическая запись [9, 10] основана на интерференции световых волн, одна из которых отражается от объекта (объектная волна), а вторая является дополнительной (опорная волна). Это способ наиболее полной записи информации о волновом фронте: кроме амплитуды или интенсивности, как в фотографическом методе, записываемая интерференционная картина несет информацию еще и о фазе световых волн.

Все три названных выше способа в принципе могут быть осуществлены в одной и той же оптической среде. Однако это не означает, что каждая среда одинаково эффективна для любого способа организации памяти. Например, серебряно-галоидные фотоматериалы [11] чаще всего применяются для фотографической и голографической записи, а для побитовой записи их использование обычно нецелесообразно, т.к. побитовая запись предполагает последующее цифровое воспроизведение, обработку и перезапись, а эти фотоматериалы не являются реверсивными средами. Точно так же принципиально возможна, но неэффективна голографическая запись в термомагнитных материалах [12, 13], т.к. они обладают низкой чувствительностью и в связи с этим требуются большие мощности световых источников, что неприемлемо, например, в бытовой аппаратуре.

Известные и используемые в настоящее время

информационные среды весьма разнообразны, а разработка и создание новых – быстро развивающееся направление информационных технологий. Более подробно современные тенденции и перспективы этого направления будут рассмотрены в следующем разделе. Наряду с совершенствованием свойств известных и уже используемых сред создаются принципиально новые с уникальными возможностями. Например, бегущая электромагнитная волна также может рассматриваться как новый тип носителя информации [14]. Она характеризуется не только напряженностью электрического и магнитного полей, но и особыми потенциалами, которые могут быть обнаружены экспериментально. Их структура зависит от типа излучателя и несет информацию о нем.

В течение последних 15 лет интенсивно развивается новое направление информационной технологии – квантовая информатика. Множество исследовательских групп и промышленных компаний во всем мире работают над этой проблемой с целью превратить это, казалось бы, экзотическое направление в реальную информационную технологию. С помощью квантовых компьютеров предполагается решить множество проблем, неразрешимых при использовании традиционных компьютеров, поскольку в них может быть осуществлен абсолютно новый способ обработки информации. Например, квантовая криптография и соответствующие коммуникационные технологии обеспечивают высокую степень защиты передаваемой информации, хотя и на относительно небольшие расстояния в настоящее время [15, 16].

Вообще идея регистрации и обработки информации на квантовом уровне родилась вскоре после открытия информационных свойств волновой функции в уравнении Шредингера [3]. Одним из ее авторов является Р.Фейнман, более 40 лет назад предположивший возможность регистрации информации на одной молекуле. Согласно его концепции, квантовый ансамбль одновременно может играть роль как регистрирующей среды, так и средства обработки информации, т.е. некого «квантового компьютера». В нем каждому элементу алгебры логики может быть поставлен в соответствие свой гамильтониан в пространстве состояний бистабильной системы, которые отвечают соответствующим информационным единицам.

Суть идеи Фейнмана можно проиллюстрировать на системе

бистабильных элементарных спинов. При определенных условиях частица ферромагнитной среды при включении магнитного поля приходит в состояние прецессии. За полупериод осуществляется логическая операция отрицания «НЕ», т.к. состояние частицы изменяется на противоположное. Если поле в области частицы является суперпозицией полей рассеяния от двух равноудаленных соседних частиц, то в зависимости от их сотояния поля на частице складываются или вычитаются и за полупериод прецессии в суммарном поле осуществляется логическая операция управляемого «НЕ». Таким образом можно представить себе, что из цепочек спинов можно сконструировать логическое устройство с заданными функциями алгебры логики. При всей наглядности такого представления оно является слишком схематичным и упрощенным.

В классическом компьютере основной единицей информации является бит, который может принимать 2 значения, например, «да/нет» («1/0» в бинарном представлении). Квантовый компьютер оперирует с квантовыми битами (кубитами), которые могут существовать как суперпозиция обоих состояний, например, в виде смеси «0» и «1» одновременно. Два или больше кубитов подвергаются так называемой квантовой запутанности, когда они сосуществуют как единая система и состояние каждого из них зависит от состояний остальных. Следствием этого является экспоненциальное возрастание мощности управляющего сигнала в квантовой системе с увеличением количества кубитов. При наличии большого числа взаимодействий трудно сохранить в системе квантовую когерентность, нарушение которой приводит к потере информации.

Классические биты могут быть скопированы, считаны и удалены без изменения их величины. Считывание одного классического бита не влияет на величину других (несчитанных) битов. Следует всего лишь включить компьютер, чтобы получить результат вычислений. Все эти утверждения, включая последнее, не являются справедливыми для квантовых вычислений [17]. Классическая схема вычислений может быть представлена следующим образом: *вызвать* → *вычислить* → *считать*, тогда как для квантового процесса: *подготовить* → *выявить* → *измерить*. Никогда невозможно достоверно предсказать, пригодна ли разрабатываемая схема для квантовых вычислений [18, 19]. Во-первых, должны быть хорошо определены

квантовые состояния, используемые в качестве кубитов [20]. Во-вторых, квантовая система должны быть определенным образом инициирована для приготовления подходящих квантовых состояний. И, наконец, в этой системе должна сохраняться когерентность в течение времени, достаточного для выполнения вычислений и считывания результатов путем определенных измерений [20]. Кроме того, необходима разработка определенного алгоритма вычислений, отличного от алгоритмов классических компьютеров.

Весьма привлекательным свойством квантовых информационных систем является предполагаемая возможность сверхсветового обмена информацией [21]. Это предположение основано на том, что в момент квантового измерения возникают нелокальные корреляционные связи. Однако, анализируя результаты множества из-вестных на конец 90-х годов прошлого века экспериментальных и теоретических исследований, акад.Б.Б.Кадомцев пришел к выводу [21] о том, что все схемы, в которых коррелированные квантовые системы разносятся на очень большие расстояния друг от друга, оказываются непригодными для сверхсветовых квантовых коммуникаций в силу основного вероятностного принципа квантовой теории. Измерения в одной из систем никак не влияют на статистику результатов измерений в другой системе. Скорее всего, квантовая коммуникация возможна только на небольших расстояниях и в сложных необратимых системах, например - в биологических. Интенсивные исследования в этом направлении и поиск соответствующих систем продолжаются. Так, в 2012 году Нобелевская премия по физике была присуждена Сержу Арошу [22] и Дэвиду Вайнленду [23] «За создание прорывных технологий манипулирования квантовыми системами, которые сделали возможными измерения отдельных квантовых систем и управление ими».

В настоящее время рассматриваются самые различные возможности практической реализации квантовых вычислений. Основные связанные с этим проблемы могут быть разрешены с использованием результатов фундаментальных исследований в области материаловедения и физики транспортных явлений. Некоторые примеры современных достижений в этой области будут рассмотрены в следующем разделе.

1.3. Предельные возможности

Прежде чем перейти к анализу отдельных сред и способов записи информации, очевидно, следует оценить предельные возможности регистрации (отображения) информации на материальном носителе вообще. Анализу этой проблемы уделено большое внимание в работах М.Д.Бальмакова [24, 25, 26]. Она состоит в необходимости оценить количество информации *I* (1.3), которое можно записать и сохранить в течение достаточно большого промежутка времени t_{max} в системе, содержащей М атомов. Количество записанной информации *I* конечно, если конечно М и линейно возрастает с ростом М. Величина *I* находится в интервале [24]:

$$0 \leq I \leq \frac{M\beta(t_{max}, n)}{\ln 2} \qquad (1.6)$$

где β (t_{max}, n) – удельная информационная емкость, n – относительная концентрация n_l атомов каждого вида, образующих рассматриваемую систему ($\sum n_l = 1$).

Количество информации из интервала (1.6) можно изменять путем использования различных технических средств, но верхняя граница $M\beta(t_{max},n)/\ln 2$ интервала техническими средствами изменена быть не может, поскольку функция β (t_{max},n) определяется основополагающими уравнениями квантовой механики [24, 25].

Информация об индивидуальных особенностях многоатомной системы заложена во взаимном расположении ее атомных ядер. Так называемое адиабатическое приближение [27] основано на значительном различии масс электронов и атомных ядер, что позволяет по отдельности достаточно хорошо описывать их движение. Электроны как легкие частицы «успевают» подстраиваться под мгновенную конфигурацию $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_i, \ldots, \mathbf{r}_M)$ ($\mathbf{r}_i$ – радиус-векторы всех атомных ядер системы) атомных ядер, которые «замечают» лишь усредненное расположение электронов. В свою очередь, конфигурация **R** однозначно определяется химическим составом и состоянием (жидким, газообразным и т.д.) вещества. Адиабатический электронный терм $U_M^{(j)}(\mathbf{R})$ в случае многоатомной системы (М >> 1) имеет обычно большое число различных физически неэквивалентных минимумов $\mathbf{R}_k$ [24, 28]. Если движение атомных ядер не вызывает

переходов между различными электронными состояниями, то функция $U_M^{(j)}(\mathbf{R})$ может рассматриваться как потенциальная энергия ядер, соответствующая *j*-му электронному состоянию. Движение электронов происходит в потенциальном поле $U_M^{(j)}(\mathbf{R})$. Точкам $\mathbf{R}_k$, вблизи которых происходит движение атомных ядер той или иной структурной модификации, обычно соответствует один или ряд минимумов потенциала $U_M^{(j)}(\mathbf{R})$.

На рис.1.1 схематически изображен адиабатический электрон-ный терм $U_M^{(j)}(\mathbf{R})$ [24]. Прямоугольниками A, B_i, C_i, D_i показаны потенциальные ямы, соответствующие структурам $\mathbf{R}_k$ жидкости, стекла, аморфного вещества и кристалла. Отрезки горизонтальных прямых определяют величины энергий квантовых состояний. Такое представление является достаточно условным, поскольку для многоатомных систем (M >> 1) функция $U_M^{(j)}(\mathbf{R})$ зависит от большого числа аргументов, определяющих координаты атомных ядер.

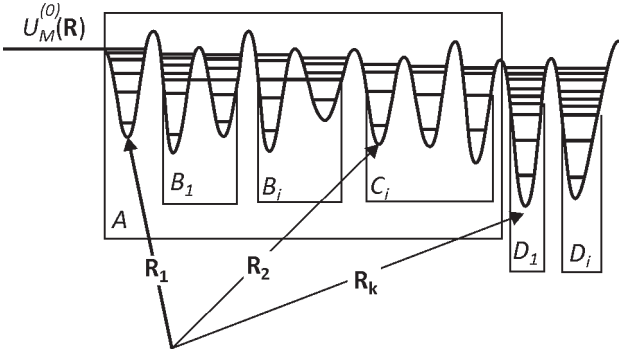


Рис.1.1. Схематическое изображение адиабатического электронного терма $U_M^{(j)}(\mathbf{R})$ для различных состояний вещества.

В общем случае величина информации *I* является функцией некоторого оператора записывающего воздействия $\widetilde{\mathbf{W}}(\mathbf{R})$ т.е. она зависит от технических средств, используемых для записи информации. Величина $\beta(t_{max}, n)$ от этих технических средств не зависит. Кроме того, существует еще неблагоприятное внешнее воздействие $\widetilde{\mathbf{W}}$, длительное влияние которого приводит к стиранию записанной информации. Предполагается, что для записи, хранения и считывания информации могут быть использованы все равновесные состояния

$\mathbf{R}_k$ энергетической конфигурации $U_{\mathrm{M}}^{(j)}(\mathbf{R})$ конденсированной системы (рис.1.1), а также низкоэнергетические состояния, локализованные только в одной потенциальной яме. Расчет, выполненный авторами [25] при определенных ограничениях, не нарушающих общности рассмотрения, позволил получить численное значение величины в выражении (1.6) β (t_{max}, n)=3.

Естественно, такой расчет можно рассматривать только в качестве оценочного [25, 26]. Однако, оценки с помощью (1.6) являются очень полезными для определения информационной емкости и эффективности регистрирующей среды. Так, если величину tmax можно увеличить аппаратными средствами за счет совершенствования методов записи и хранения информации, то о количестве информации, приходящейся на один атом, этого сказать нельзя. Согласно (1.6) $1/M \leq \beta$ (t_{max}, n)/ln2. Степень близости 1/M к величине β (t_{max}, n) является одним из критериев эффективности различных информационных сред и методов записи информации.

В течение последних десятилетий предпринимались различные попытки практической реализации запоминающих сред, где основным элементом памяти является молекула или даже атом. Например, авторы [29] предложили использовать систему атомов кремния на монослое золота, из которых формируется своеобразная вафельная структура. В такой системе можно получить плотность записи 250 Тбит/inch^2. Для сравнения, обычная величина плотности записи на современных носителях составляет около 100 Гбит/inch^2. Но на самом деле в предлагаемом устройстве запись информации в прямом смысле в пределах одного атома не осуществляется. Просто само наличие атома кремния в ячейке означает запись «1», а его отсутствие – «0». Проблема в данном случае состоит в трудностях записи (особенно при комнатной температуре): извлекать атомы кремния из ячеек предлагается с помощью сканирующего туннельного микроскопа.

В качестве еще одного примера мономолекулярной памяти можно назвать реализацию исследовательской группой IBM молекулярного каскада [30]. Он представляет собой с атомной точностью упорядоченный массив молекул, в котором движение одной молекулы вызывает последовательное движение других молекул по

принципу домино. Изготовление такой структуры также производится с использованием сканирующего туннельного микроскопа, с помощью которого при низких температурах монооксид углерода (CO) наносится на поверхность Cu(111). Механизм используемого в данной структуре эффекта при температурах ниже 6 К связывается с квантовым туннелированием между соседними узлами привязки молекул к поверхности меди. Выше этой температуры происходит термически активированное туннелирование молекул CO из возбужденных состояний. Практически может быть использовано явление переноса в молекулярном каскаде бита информации из одного места локализации в другое. Невысокая скорость таких процессов компенсируется весьма привлекательным свойством – очень малыми размерами элементов памяти. Предполагается [30], что при соответствующей технологической доработке элементы памяти с использованием молекулярного каскада в будущем имеют перспективы практического использования.

Проблема практической реализации запоминающих устройств с элементами памяти атомарного или молекулярного масштаба может быть разрешена в результате современного развития химических и физико-химических технологий. В частности, этому способствует прогресс химии твердого тела в разработке методов и изучении закономерностей синтеза наноразмерных функциональных материалов с необычными и практически важными свойствами [31]. Предполагается, что совершенствование этих методов позволит добиться существенного уменьшения размеров структурных элементов нанокомпозитов.

Литература к главе 1

1. Бриллюэн Л. Наука и теория информации // М., Физматгиз, 1960.
2. Шеннон К. Работы по теории информации и кибернетике // М., Издательство иностранной литературы, 1963.
3. Кадомцев Б.Б. Динамика и информация // УФН.- 1994.- Т.164, №5.- С.449.
4. Стратонович Р.А. Теория информации // М., Советское радио, 1975.
5. Кадомцев Б.Б., Кадомцев М.Б. Коллапсы волновых функций //

УФН.- 1996.- Т.166, №6.- С.651.
6. Хакен Г. Синергетика. Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах // М., Мир, 1985.
7. Рабинер Л., Гоулд В. Теория и применение цифровой обработки сигналов // М., Мир, 1978.
8. Чемес Е.А. Оптическая запись и воспроизведение цифровой информации // Одесса, Наука и техника, 2006.
9. Колфилд Г. Оптическая голография // М., Мир, 1982.- Т.1.
10. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография // М., Мир, 1973.
11. Булдакова Т.П. Общий курс фотографии // М., Легпромбытиздат, 1987.
12. Петраковский Г.А. Аморфные магнетики // УФН.- 1981.- Т.134.- С.135.
13. Соколовский А.А., Митягин А.Ю., Хлопов Б.В., Кузьминых А.С. Перспективы развития устройств хранения информации на магнитных носителях // Информационно-аналитический бюллетень МГГУ.- 2008.- №1.- С.1.
14. Чирков А.Г., Агеев А.Н. Новый вид информации в уравнениях Максвелла // ФТТ.- 2002.- Т.44, №1.- С.3.
15. Williams D. A new information science // Materials Today.- 2007.- V.10, N7-8.- P.56.
16. Молотков С.Н., Назин С.С. Простое доказательство безусловной секретности релятивистской квантовой криптографии // ЖЭТФ.- 2001.- Т.119, №5.- С.1001.
17. Stoneham M. The quantum in your materials world // Materials Today.- 2008.- V.11, N9.- P.32.
18. Spiller T.P., Munro W.J. Towards a quantum information technology industry // Journal of Physics: Condensed Matter.- 2005.- V.18, N1.- P.85.
19. Stoneham A.M. Quantum information processing exploiting defects in wide gap materials // Phys.St.Sol.(c).- 2005.- V.2, N1.- P.25.
20. DiVincenzo D.P., Loss D. Quantum information in physical // Superlattice Microst. - 1998.- V.23.- P.419.
21. Кадомцев Б.Б., Кадомцев М.Б. Коллапсы волновых функций // УФН.- 1996.- Т.166, №6.- С.651.
22. Haroche S., Raimond J.-M. Exploring the Quantum – Atoms, Cavities

and Photons // Oxford University Press, 2006.
23. Wineland D.J. Nobel Lecture: Superposition, entanglement, and raising Schrödinger's cat // Rev.Mod.Phys.- 2015.- V.85.- P.1103.
24. Бальмаков М.Д. Информационная емкость конденсированных сред // УФН.- 1999.- Т.169, №11.- С.51.
25. Бальмаков М.Д., Блинов Л.Н., Мурин И.В., Почепцова Н.С. Микроскопические основы записи информации в конденсированных средах // Письма в ЖТФ.- 1999.- Т.25, №13.- С.48.
26. Бальмаков М.Д. Вопросы статистической термодинамики и квантовой теории структурных превращений в наносистемах // Вестник Санкт-Петербургского университета.- 2010.- Т.4, №4.- С.49.
27. Born N., Oppenheimer J.R. Zur Quantentheorie der Molekeln // Ann. Phys.- 1927.- V.84. N20- P.457.
28. Бальмаков М.Д. Стеклообразное состояние вещества // Изд-во С.-Петерб. Ун-та. - 1996.
29. Bennewitz R., Crain J.N., Kirakosian A., Lin J.-L., McChesney J.L., Petrovykh D.Y., Himpsel F.J. Atomic scale memory at a silicon surface // Nanotechnology.- 2002.- V.13.- P.499.
30. Heinrich A.J., Lutz C.P., Gupta J.A., Eigler D.M. Molecule cascades // Science.- 2002.- V.298, N5597.- P.1381.
31. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии.- 2001.- Т.70, №4.- С.307.

Глава 2 Современные тенденции развития информационных технологий

2.1. Миниатюризация

Исторически первой определяющей мерой предметов и механизмов, которые изготавливал человек, была метровая мера. Это связано с физиологическими размерами человеческого организма. Малые палки и топоры были бы неэффективными. До сих пор окружающий нас мир вещей и механизмов (машины, станки, строительные конструкции и т.п.) в своем преобладающем большинстве является продуктом метровой технологии [1]. Однако, стремление к миниатюризации зародилось, пожалуй, одновременно с началом промышленного производства, например, ювелирных изделий, наручных часов и т.д. Возможный размер механических деталей определяется, во-первых, материалом, из которого они сделаны, и, во-вторых, размерами машин и механизмов, с помощью которых эти детали изготовлены. Эти ограничения могут быть преодолены лишь с огромными трудностями и затратами и только тогда, когда это становится совершенно необходимым.

Переход к широкомасштабной миллиметровой технологии произошел в середине XX века и был обусловлен развитием промышленной электроники [1]. Дальнейшее сокращение элементной базы в 1000 раз определило появление твердотельной микротехнологии. Это направление интенсивно развивалось во второй половине XX века и составило основу поразительного прогресса вычислительной техники. Несмотря на огромные отличия как самих микропродуктов, так и способов их изготовления от изделий метровой технологии, их функционирование подчиняется общим классическим законам, например, закону Ома. Таким образом, технологии от метровой до микронной условно определяются как классические.

Классические законы не выполняются при размерах элементов, меньших десятой доли микрона, т.е. при размерах нанометрового диапазона. В этом диапазоне проявляется волновая

природа электрона и в системе работают квантовые законы. Происходит переход от сплошных веществ классических технологий к атомно-структурным веществам квантовой нанотехнологии. Если метровые технологии были ориентированы на характерные размеры человека, то в размерном диапазоне нанотехнологий исчезает грань между живой и неживой природой (рис.2.1). В 1983 г. один из идеологов нанотехнологий Ф.Картер предсказал, что микроэлектронные интегральные схемы пересекут нанометровую границу около 2020 г. Однако началом практической нанотехнологии можно считать изобретение в 1982 г. [2] сканирующего туннельного микроскопа.

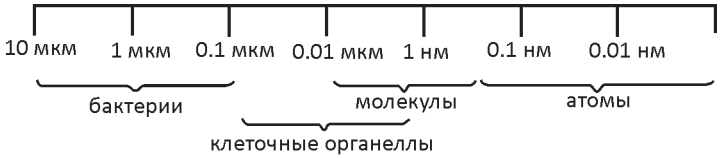


Рис.2.1. Области характерных размеров нанообъектов.

Информационные технологии, в том числе и нанотехнологии, развиваются стремительно, особенно в последние десятилетия. Это можно утверждать как о средствах регистрации информации (средах и системах), так и о средствах ее обработки, передачи, преобразования и т.п. Разрабатывается множество новых сред, устройств и систем для всевозможных применений. Как правило, они строятся на различных физических принципах и используют различную элементную базу. Их создание и совершенствование зачастую происходит независимыми, самостоятельными путями. Для того чтобы стать конкурентоспособной, информационная технология должна обладать одним или несколькими преимущественными качествами по сравнению с другими. Поэтому едва ли возможно простое сравнение, например, полупроводниковой памяти с магнитной, оптической или другими видами памяти. Сравнительный анализ должен строиться на базе конкретных требований и условий потребителя и учитывать те преимущества, которые может обеспечить тот или иной вид памяти.

Стремление к миниатюризации элементной базы электроники вообще и информационных систем в частности всегда было одной из главных целей развития технологий. Условным началом этого процесса

можно считать появление возможности размещения миллиона твердотельных транзисторов в интегральной схеме площадью 1 см^2. Основой интегральных микросхем был кристаллический кремний. Миниатюризация этих микросхем обусловила экспоненциальное возрастание эффективности и быстродействия на единицу стоимости (и массы) вычислительных систем с периодом удвоения 2 года. Это так называемый закон Мура. Этот эмпирический закон был сформулирован в 1965 году Гордоном Муром [3], одним из основателей компании Intel. Он предположил, что количество активных элементов в одном кристалле микросхемы будет удваиваться приблизительно каждые 24 месяца (рис.2.2). Новые модели микросхем разрабатываются через 18 - 24 месяца после появления предыдущих, их емкость каждый раз возрастает примерно вдвое.

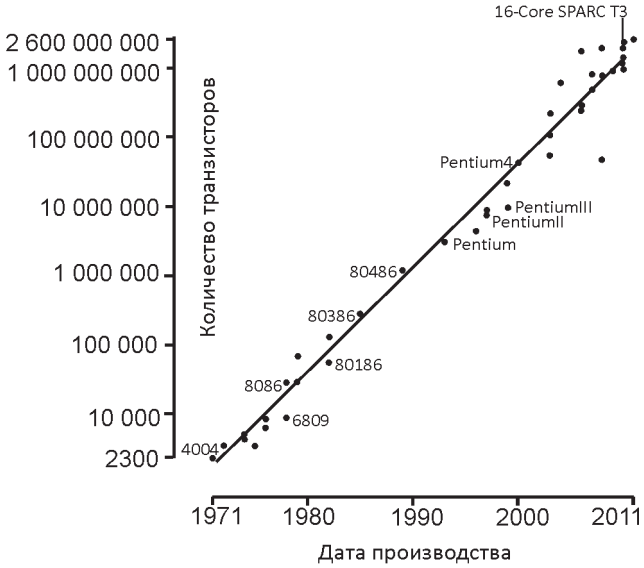


Рис.2.2. Увеличение со временем количества активных элементов в одной микросхеме.

Возникает естественный вопрос о выполнении закона Мура в ближайшем будущем, т.е. вопрос о возможности дальнейшего уменьшения физических размеров активных элементов в интегральном чипе. Поскольку остановка технического и научного прогресса не предполагается, то этот вопрос сводится к следующему:

«Возможна ли разработка и использование новых технологий в электронике примерно каждые 2 года?». В настоящее время в качестве альтернативы традиционным полупроводниковым активным элементам рассматриваются туннельные полевые транзисторы, BISFET (bilayer pseudospintronic field-effect transistors), полевые транзисторы на основе графена, спиновые полевые транзисторы и т.п.

Однако, с другой стороны, можно предположить, что «закон Мура» представляет собой негласную маркетинговую стратегию, которая соблюдается основными игроками рынка электроники вот уже на протяжении последних пятидесяти лет. На такие мысли наводит, например, статья десятилетней давности «Вне закона Мура» [4]. В ней речь идет об оптическом процессоре Enlight 256 производительностью 8 триллионов операций в секунду, созданном в 2003 году компанией Lenslet. Увеличение производительности сразу на три порядка явно не соответствовало закону Мура. Сразу после презентации процессора компания Lenslet исчезла с рынка, а самого процессора как будто бы и не было или сфера его применения неизвестна. Этот пример наталкивает на мысль о том, что у гигантов высоких технологий существуют определенные запасные наработки (многослойные, оптические или квантовые процессоры), которые после достижения очередного предела вдруг «внезапно» откроются миру.

Сохранение тенденции миниатюризации активных элементов электроники приведет к тому, что они должны достичь молекулярных или даже атомарных размеров. Несколько молекул или даже одна молекула, помещенная между электродами, должны будут выполнять основные функции устройств цифровой электроники. Несколько лет назад в Медийной лаборатории Массачусетского технологического института был создан центр «Бит и атом». К его работе были привлечены ведущие специалисты США в самых различных областях науки и технологии, как то нанотехнологии, физики, химии, биофизики, компьютерных технологий. Консолидация сил и средств в таких центрах позволяет добиться существенного прогресса в понимании фундаментальных аспектов дальнейшей миниатюризации электроники, а также в расширении сферы практического применения результатов фундаментальных исследований.

Представляется интересным рассмотреть примеры некоторых современных технических решений проблемы миниатюризации. Так, не секрет, что в настоящее время оптические носители информации сдают свои позиции в пользу полупроводниковой Flash-памяти. Технология Blue-Ray, позволяющая записывать объем информации 50 – 60 Гб на одном диске, так и не получила массового распространения. Прототип Blue-Ray носителя впервые был представлен в 2000 году, а первый коммерческий выпуск состоялся в 2006 году. В 2009 году компания TDK анонсировала создание записываемого Blue-Ray диска емкостью 320 Гб. Очевидно относительно небольшое повышение плотности записи по сравнению с лидерами того времени HD-DVD, не компенсировало таких недостатков Blue-Ray технологии, как достаточно высокая цена приводов и дисков и проблема обратной совместимости с предыдущими носителями информации.

В 2011 году компания General Electric заявила о создании голографического оптического диска с возможностью записи объема информации 1 Тб и длительностью ее хранения порядка 100 лет [5]. Диск имеет стандартные размеры DVD и предназначен не для повседневного использования в компьютерах, а для использования в системах долгосрочного хранения архивной информации. Голографический диск изготавливается из специального поликарбоната. Запись информации производится не на поверхности отражающего слоя, а методом создания голографических меток во всем объеме диска. Метки создаются в процессе изготовления самого диска, а записи соответствует стирание некоторого количества этих голографических меток. Предлагаемое устройство имеет полную обратную совместимость со стандартами Blue-Ray и DVD.

Приблизительно одновременно с созданием голографического диска General Electric компании TDK [6] удалось достигнуть рекордного показателя объема оптического диска 1 Тб, сформировав структуру, содержащую 16 информационных слоев. Это стало возможным благодаря разработке нового материала с высоким коэффициентом прозрачности, составляющим 95.1% для одного слоя и 72.6% для структуры из 16 слоев. Ранее такой материал использовался компанией TDK для производства Blue-Ray дисков и было показано, что он вполне пригоден для надежного и длительного хранения данных.

По-прежнему актуальными и популярными в настоящее время остаются магнитные системы записи и хранения информации. Более того, происходит некое возрождение интереса к ленточным магнитным носителям. Основные требования пользователей обычно сводятся к следующим: низкая стоимость, длительное хранение информации, надежность записи и быстрый доступ. К сожалению, быстрый доступ не присущ ленточным магнитным системам записи информации. Однако, они весьма привлекательны для создания библиотек архивных данных с несколькими приводами и сотнями или тысячами слотов для ленточных картриджей, поскольку обеспечивают длительное хранение информации и ее надежную запись при относительно низкой стоимости. В 2013 году изменение модельного ряда ленточных накопителей, в частности – создание нового поколения приводов, позволило увеличить емкость одного картриджа до 6.25 Тб (с учетом сжатия), а скорость записи возросла почти в полтора раза – до 1.44 Тб/час. Все это обеспечило значительное увеличение плотности хранения и снижение стоимости на терабайт. При воспроизведении автоматизированный механизм определяет местоположение требуемого файла и переписывает его в буфер, из которого этот файл считывается.

Рабочий слой современных носителей магнитной записи представляет собой либо суспензию магнитных частиц в связующей матрице, как в магнитных лентах [7, 8], либо структуру островков в магнитных дисках [9], либо тонкие магнитные пленки [10], которые на самом деле обычно также являются островковыми. В процессе записи происходит изменение состояния намагниченности (перемагничивание) частицы или островка. Стабильному состоянию намагниченности частицы или островка соответствует минимум свободной энергии (рис.2.3). Возможно некоторое количество

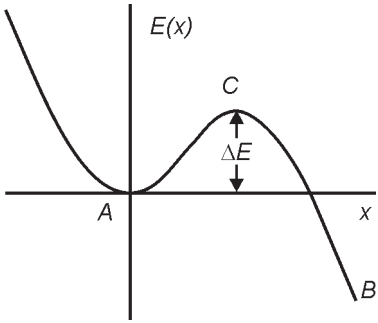


Рис.2.3. Одноямный потенциал как простейший пример преодоления энергетического барьера при перемагничивании [11].

таких стабильных состояний и соответствующих минимумов энергии. Например, для идеальных монодоменных вытянутых магнитных частиц таких минимума два.

Естественно предположить, что повышения плотности магнитной записи можно добиться уменьшением размеров магнитных частиц или островков. При этом могут быть реализованы условия, когда энергетически выгодным является существование в частице только одной области самопроизвольной намагниченности, т.е. монодоменное состояние. Это связано с тем, что по мере уменьшения размера частицы доменная граница занимает все большую удельную часть ее объема, поскольку ее толщина не зависит от размеров частицы, а зависит только от энергии обменного взаимодействия и кристаллографической анизотропии материала. При размерах частицы или островка, меньших некоторого критического, их поведение становится суперпарамагнитным [12]. Т.е. возможно термически активированное преодоление потенциального барьера (рис.2.3), что приводит к спонтанному изменению состояния намагниченности и, соответственно, к искажению или потере данных. Для преодоления потенциального барьера ΔE (рис.2.3) для монодоменной частицы в отсутствие внешнего магнитного поля необходимо затратить энергию $\Delta E = H_C M_S v$, где H_C – коэрцитивная сила, M_S – намагниченность насыщения, v – объем частицы. Вероятность такого перехода между состояниями с различными направлениями намагниченности выражается следующим соотношением:

$$w = \nu_0 \exp[-\Delta E / k_B T] \qquad (2.1)$$

где ν_0 – частный фактор, k_B – постоянная Больцмана. При уменьшении объема v создается ситуация, когда ориентирующие силы становятся меньше дезориентирующих, которые определяются термическими флуктуациями. При этом возможно спонтанное изменение ориентации вектора намагниченности. Среда становится суперпарамагнитной, поскольку ей присущи парамагнитные свойства, а частицы имеют большой магнитный момент. Критический размер v_{SP}, соответствующий переходу частицы в суперпарамагнитное состояние, можно оценить, используя соотношение (2.1).

Для предотвращения перехода в суперпарамагнитное состояние можно добиться увеличения глубины потенциальной

ямы в состоянии *A* на рис.2.3 путем увеличения магнитной анизотропии (анизотропии формы или кристаллографической) и/или намагниченности насыщения M_S. Это, с одной стороны, обеспечит стабилизацию состояния намагниченности, но одновременно приведет к увеличению энергии перемагничивания, т.е. увеличению энергозатрат в процессе записи.

Вообще, переход системы магнитных частиц или островков в суперпарамагнитное состояние весьма нежелателен для магнитной записи, т.к. при этом, как отмечалось выше, происходит потеря или искажение записываемой информации. Однако, физическая сущность этого явления может быть использована для реализации так называемой термомагнитной [13, 14], гибридной [15] или термически ассистируемой (thermally assisted) [16, 17] записи информации. На самом деле все эти три технологии различаются лишь названием и используют один и тот же физический механизм, в основе которого лежит одновременное воздействие на среду магнитного поля и нагрева.

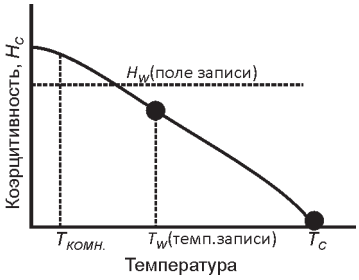


Рис.2.4. Температурная зависимость коэрцитивной силы.

Типичная температурная зависимость коэрцитивной силы H_C представлена на рис.2.4. При комнатной температуре коэрцитивность значительно больше напряженности максимального записывающего поля. С ростом температуры она уменьшается и становится нулевой при температуре Кюри T_C. Формально различают 2 способа реализации термически ассистируемой записи [17]: доминирование магнитного воздействия и доминирование термического воздействия (рис.2.5). В первом случае (рис.2.5, *а*) температура записи T_W выбирается таким образом, чтобы коэрцитивность была меньше максимального поля записи. В случае записи с доминированием термического воздействия (рис.2.5, *б*) температура записи ниже температуры Кюри. При этом поле записи может быть относительно небольшим, т.к. при температурах несколько ниже температуры Кюри коэрцитивность уменьшается.

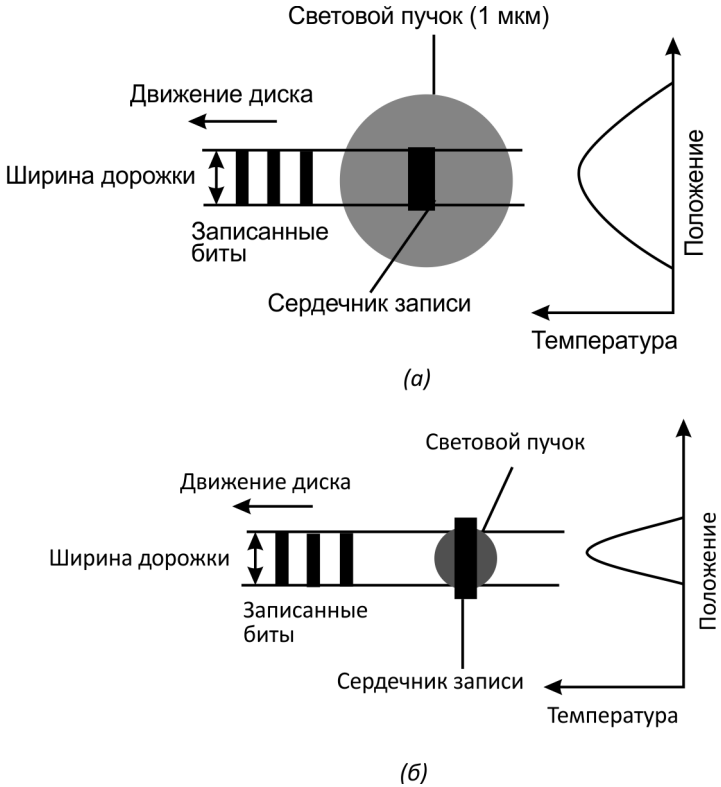


Рис.2.5. Два типа термически ассистируемой записи: доминирование магнитного воздействия (*а*); доминирование термического воздействия (*б*).

Используя технологию термически ассистируемой записи, компания TDK Corp в 2012 г. заявила об увеличении плотности записи на пластинах жестких дисков до 1.5 Тб на квадратный дюйм. При этом показатель частоты ошибок не превысил 10^{-2}. В 2014 г. данную технологию начали использовать в массовых продуктах, что позволило производить 2.5-дюймовые жесткие диски с емкостью 1 Тб и 3.5-дюймовые – с емкостью 2 Тб на пластину. Несмотря на то, что представители TDK не раскрывают многих технических подробностей, по имеющейся информации, им удалось реализовать столь плотную запись информации не только за счет разработки и использования

новой конструкции магнитной головки, но и за счет того, что головки и вращающиеся пластины жесткого диска устанавливаются в специальном боксе, заполненном смесью газов.

При разработке современных сред для магнитной записи информации большое внимание уделяется поиску материалов с высокой энергией магнитной анизотропии, в которых обеспечивается наиболее длительное хранение информации. Естественно, при этом особый интерес вызывают соединения кобальта, поскольку у него энергия магнитно анизотропии выше, чем у всех известных магнитных материалов. В современных материалах используются зерна металлического кобальта размером около 8 нм, содержащие порядка 50 000 атомов. Возможно уменьшение зерна до размеров, соответствующих содержанию 15 000 атомов [18]. Такое уменьшение может существенно повысить плотность записи, но при этом вероятность спонтанного термически активированного перемагничивания возрастает в сотни или даже тысячи раз, что неприемлемо для использования в магнитных носителях.

В Leibniz Institute for Solid State and Materials Research in Dresden получен новый материал, в котором 2 иона кобальта соединены с графеновым [19] кольцом. Связь между одним из ионов кобальта с кольцом и связь между двумя ионами кобальта определяют магнитное состояние среды, которое можно переключать относительно слабым магнитным полем или электрическим полем достаточно большой напряженности. Размеры одного зерна составляют около 0.5 нм, что позволяет получить высокую плотность записи при сроке хранения данных, значительно превышающем 10 лет.

Таким образом, можно заключить, в стремлении к миниатюризации элементной базы электроники вообще и информационных технологий в частности в последние десятилетия наблюдается значительный прогресс. Исследования ведутся во многих направлениях с использованием современных достижений материаловедения и результатов фундаментальных исследований в области физики твердого тела. Некоторые из разработок, приведенных выше в качестве примеров, в нынешнем состоянии носят скорее демонстрационный характер, однако они могут определять

направления дальнейших поисков и пути технических решений, способных в будущем быть использованными в массовых продуктах.

2.2. Наноструктуры и нанотехнологии

Анализируя количество и качество современных исследований в области физики и химии наноструктур, можно смело утверждать, что эти направления в настоящее время являются одними из приоритетных в научном сообществе. Разработкой нанотехнологий и изучением наноструктур занято огромное количество исследовательских групп и промышленных компаний, на эти цели тратятся колоссальные финансовые ресурсы. Такое положение вещей определяется широкими открывающимися перспективами практического использования наноразмерных объектов в электронике, оптике, информационных технологиях и т.д. Невозможно полностью проанализировать все тенденции, результаты и перспективы названных научных направлений, поэтому мы кратко рассмотрим лишь некоторые их фундаментальные и технологические аспекты.

В настоящее время термины «нанохимия» и «нанофизика» не канонизированы [20], но судя по косвенным признакам, большинство исследователей, занимающихся изучением тел нанометрового масштаба, считают их самостоятельными научными направлениями. Они имеют собственные предмет и методы исследования, теорию и область приложения результатов.

Впервые само понятие наноматериалов было определено Г.Глейтером [21] сначала как нанокристаллические материалы, потом как наноструктурные, нанофазные, нанокомпозитные и т.п. объекты. Основой определения является решающая роль многочисленных границ раздела в наноматериалах, где при характерных размерах наночастиц $d = 0.1 \div 100$ нм доля поверхностей раздела в общем объеме материала может достигать 50% [22]. При этом наблюдается существенное изменение свойств твердых тел из-за модификации структуры и электронного строения. Возможно также искусственное изменение этих свойств путем легирования или использования активных матриц, в которые помещаются наночастицы.

Более полное и точное определение наноструктур и нанотехнологий было дано Ж.Алферовым в 2003 г. [23]: «Если при

уменьшении объема какого-либо вещества по одной, двум или трем координатам до размеров нанометрового масштаба возникает новое качество или это качество возникает в композиции из этих объектов, то эти образования следует отнести к наноматериалам, а технологии их получения и дальнейшую работу с ними к нанотехнологиям». Причиной возникновения такого нового качества наноразмерных объектов является упомянутое выше появление большого количества границ раздела, а также макроскопическое проявление квантовых размерных эффектов. Например, электронное возбуждение полупроводникового кристалла приводит к образованию слабосвязанных электронно-дырочных пар. Область делокализации такой пары по размерам может во много раз превосходить постоянную кристаллической решетки. Уменьшение полупроводникового кристалла до размеров, сопоставимых с размерами этой области, влияет на его электронные характеристики [23, 24]. Изменяются условия квантования энергии в кристаллах, размер которых соизмерим с длиной волны элементарных возбуждений. Энергетические зоны трансформируются в отдельные уровни, как это показано на рис.2.6 [25].

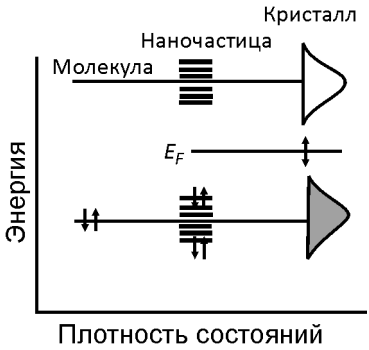


Рис.2.6. Электронные спектры изолированной молекулы, наночастицы и кристаллического полупроводника.

Все известные в настоящее время наноструктуры можно условно считать принадлежащими к следующим основным типам [23]: квантовые ямы, квантовые проволоки, квантовые точки, квантовые трубки, структуры с туннельно-прозрачными барьерами, фотонные кристаллы, магнитные наноструктуры, двумерные многослойные структуры из пленок нанометровой толщины, молекулярные наноструктуры, фуллереноподобные материалы, конструкционные наноматериалы. Естественно, такое разделение является очень схематичным, поскольку одни и те же наноструктуры иногда можно отнести к различным типам, а развитие новых фундаментальных

представлений и разработка соответствующих технических решений изменяют и дополняют приведенный выше перечень типов наноструктур.

Квантовыми ямами называют системы, в которых размерное квантование движения носителей заряда происходит только в одном направлении. Обычно они представляют собой слой полупроводникового материала толщиной 1 – 10 нм, внутри которого потенциальная энергия носителей заряда ниже, чем за его пределами [26]. На рис.2.7, *а* изображена граница раздела между узкозонным и широкозонным полупроводниками. Для электронов с энергиями меньше E_2^C, движущихся в узкозонном полупроводнике, граница выполняет роль потенциального барьера. Два таких гетероперехода ограничивают движение электрона с двух сторон и образуют потенциальную яму. На рис.2.7, *б* схематически показана квантовая яма, сформированная в слое полупроводника с узкой запрещенной зоной (E_2 – E_1), находящегося между двумя полупроводниками с широкой запрещенной зоной (E'_2 – E'_1). Штрихованными линиями изображены волновые функции электронов.

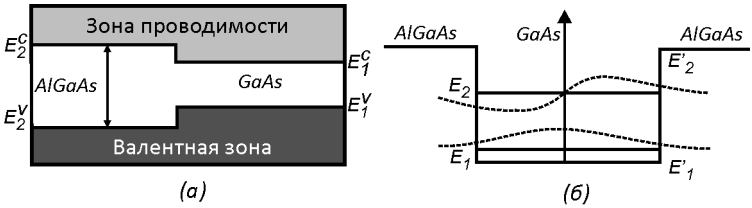


Рис.2.7. Энергетические зоны на границе раздела двух полупроводников (*а*) (E^C и E^V – границы зоны проводимости и валентной зоны); квантовая яма (*б*).

Структуры с квантовыми ямами применяются в высокочастотных полевых транзисторах с высокой подвижностью электронов, в полупроводниковых гетеролазерах и светодиодах в диапазоне от ближнего ИК до синего света [27], фотодетекторах ИК диапазона [28] и др. [29]. Наиболее успешным применением считаются лазеры, которые еще в начале 2000-х годов вышли на рынок и применяются в волоконно-оптических линиях связи.

В *квантовых проволоках*, в отличие от квантовых ям,

движение носителей заряда квантовано в двух направлениях. Впервые квантовые проволоки изготавливались на основе квантовых ям с помощью двух затворов, расположенных над квантовой ямой [23]. Необходимость создания и исследования квантовых проволок обусловлена стремлением к нанометровым размерам элементов молекулярной электроники, где требуются нанометровые провода, по которым могли бы перемещаться заряды. Кроме того, они оказались перспективными при разработке наномасштабных полевых транзисторов [30].

Проблеме создания квантовых проводов было посвящено большое количество экспериментальных и теоретических исследований (см., например, [31, 32]). Известно несколько типов наноразмерных проводов, например, нанотрубки и полупроводниковые нанопровода. Трудность использования углеродных нанотрубок состоит в том, что в них сложно контролировать преобладание полупроводниковых или металлических свойств. Свойства полупроводниковых нанопроводов достаточно хорошо изучены и могут быть контролируемы. С использованием аппарата квантовой механики они могут быть описаны не только качественно, но и количественно [33].

Исторически первыми были созданы неорганические одномерные наноструктуры. Органические полупроводники имеют ряд преимуществ благодаря широким возможностям синтеза и формирования самих структур из растворов, а также возможностью перестройки частотного диапазона функционирования путем соответствующего выбора молекулярного дизайна [34, 35].

Своего рода революция в материаловедении произошла в середине – конце 90-х годов, когда было открыто новое физическое явление: оказалось, что отдельные молекулы обладают свойствами, которые присущи, как считалось, только объемным полупроводникам. Это было подтверждено многочисленными экспериментальными исследованиями (см., например, [36, 37]). Примеры таких молекул представлены на рис.2.8. Протекающие в таких структурах токи малы по абсолютной величине, но их плотности огромны по причине малых размеров молекул. Один триллион электронов в секунду проходит через площадь в один квадратный нанометр. Плотность тока, проходящего через малую молекулу полифенилена (рис.2.8, *а*, *б*) или через углеродную нанотрубку (рис.2.8, *в*) примерно в миллион раз

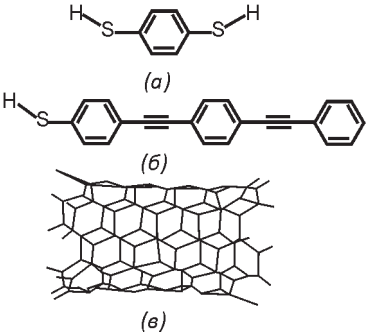


Рис.2.8. Молекулярные провода: схематическое изображение молекулярной структуры проводов на основе полифенилена (*а, б*) [36] и углеродной нанотрубки (*в*) [37].

больше, чем через медный проводник диаметром 1 мм при равных условиях. В данных мономолекулярных структурах наблюдаются также неожиданно большие эффекты переключения. Таким образом, наличие проводимости и возможности логических операций открывает перспективу создания компьютерных схем и систем молекулярного масштаба.

На рис.2.9 схематически показано устройство органического тонкопленочного транзистора, который содержит органический полупроводник, изолирующий диэлектрический слой и три электрода. Два электрода (сток и исток) контактируют с полупроводниковой пленкой и обычно наносятся термическим напылением. Третий электрод (затвор) модулирует ток, протекающий между электродами сток-исток. При приложении электрического напряжения к затвору на границе раздела диэлектрик-полупроводник формируется канал для переноса зарядов между электродами.

Одномерные наноструктуры, такие как нанопроволоки, нанотрубки, наноленты и нановолокна считаются в настоящее время одними из наиболее перспективных для использования в современной электронике, в частности – в газовых сенсорах, фототранзисторах, солнечных элементах, наномасштабных лазерах, элементах памяти и т.п. При этом предпочтение отдается органическим наноструктурам, которые образуются из самоорганизующихся сопряженных малых молекул или сопряженных полимерных композитов. Это связано с широкими возможностями варьирования свойств, относи-

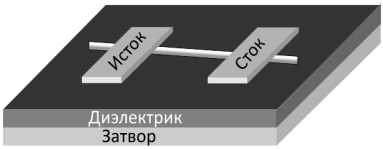


Рис.2.9. Схематическое изображение органического транзистора с одной нанопроволокой.

тельной дешевизной и технологичностью изготовления.

Квантовые точки представляют собой нанообъекты, в которых движение носителей заряда квантовано во всех трех направлениях. Они имеют дискретный энергетический спектр и могут рассматриваться как своего рода искусственный атом [23]. Как и в случаях квантовых ям и квантовых проволок, впервые квантовые точки были созданы в неорганических полупроводниковых структурах [38]. На рис.2.10 показаны квантовые точки, созданные на границе раздела арсенида галлия и арсенида алюминия-галлия. Электроны с примесных атомов полупроводника AlGaAs уходят в полупроводник GaAs, т.е. в область с меньшей энергией. Однако они притягиваются образовавшимся положительным зарядом примесей и практически все сосредоточены на гетерогранице с GaAs, образуя двумерный электронный газ. В процессе формирования такой структуры вначале на поверхность AlGaAs наносятся маски в форме круга. Далее производятся глубокое травление, удаляющее весь слой AlGaAs и частично слой GaAs. В результате электроны оказываются запертыми в образовавшихся цилиндрах диаметром порядка 500 нм, окрашенных в черный цвет на рис.2.10.

Квантово-размерные эффекты играют ключевую роль в оптоэлектронных свойствах квантовых точек [39]. Как уже отмечалось, энергетический спектр квантовой точки становится дискретным и принципиально отличается от объемного полупроводника. Электрон в нанокристалле ведет себя как в трехмерной потенциальной яме. Его время жизни в возбужденном состоянии существенно больше, чем в соответствующем объемном полупроводнике [29]. Расстояние между стационарными уровнями энергии определяется соотношением $\hbar^2/(2md^2)$, где d – размер квантовой точки. Таким образом, энергетический спектр квантовой точки зависит от ее размера. Аналогично переходу между энергетическими уровнями в атоме, при таком переходе в квантовой точке может поглощаться или излучаться фотон. При изменении размеров

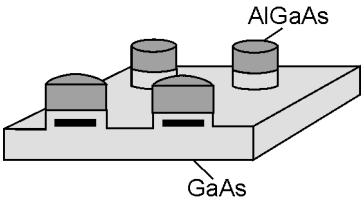


Рис.2.10. Квантовые точки на границе двух полупроводников.

нанокристалла изменяется эффективная ширина запрещенной зоны и, соответственно, длина волны поглощения или люминесценции.

В последние годы большое внимание уделяется разработке и совершенствованию новых технологий изготовления структур квантовых точек. Это обусловлено широкими перспективами их использования в оптоэлектронике в качестве лазерных сред, конвертеров излучения, светоизлучающих диодов, полевых транзисторов, дисплеев, солнечных батарей, в структуре фотонных кристаллов и т.п. (см., например, [40 - 42]). Основное требование к технологии изготовления состоит в создании условий для разделения носителей зарядов, генерированных в результате электрического или оптического возбуждения, и их транспорта к соответствующей границе раздела. Выполнение этого требования возможно путем комбинирования структуры квантовых точек с другими материалами для делокализации и транспорта разделенных носителей заряда. Наиболее подходящими такими материалами в настоящее время считаются органические молекулы, которые покрывают неорганические полупроводниковые нанокристаллы (например, Si, InP, CdSe) в виде стабилизирующей «шубы» [43]. Это так называемые коллоидные квантовые точки. Их размер составляет ~ 1 нм при содержании не более 100 атомов, что больше традиционных для химии молекулярных кластеров [24, 25].

Вообще, исследование возможностей получения лиганд-защищенных наночастиц металлов, их оксидов и полупроводников – интенсивно развивающаяся в последние годы область физической химии наноразмерного состояния [44]. Не в последнюю очередь это связано со все возрастающим интересом к системам квантовых точек и с разработкой устройств на их основе. Структурная организация таких наноразмерных объектов представляет собой серьезнейшую проблему, без решения которой сложно определить и оптимизировать области их практического использования. Взаимодействие защитного полимера с наночастицами осуществляется путем физической или химической адсорбции. Нековалентное взаимодействие наночастиц с макромолекулой весьма слабо [44], а в случае хемосорбции эффективность такого взаимодействия определяется числом полярных групп адсорбированного полимера на единице поверхности. Таким образом, разработка новых высокомолекулярных соединений

с высокой адсорбирующей способностью позволит оптимизировать структуры коллоидных квантовых точек и расширить перспективы их практического использования.

Коллоидные квантовые точки имеют весьма привлекательное свойство, отличающее их от традиционных полупроводниковых материалов. Имеется в виду возможность их существования в виде растворов или золей. Это свойство обеспечивает широту возможностей манипулирования такими объектами и делает их привлекательными для технологий. В частности, одной из таких технологий является разработка светодиодов (light emmiting diode, LED) и дисплеев на их основе [41]. Это направление интенсивно развивалось на протяжении последних двадцати лет с целью получение высокого цветового качества (чистоты цветов) и фотофизической стабильности, что может быть достигнуто особым оптическим свойствам систем квантовых точек [29, 45].

Продолжением или одним из направлений современного развития нанотехнологий можно считать разработку молекулярных наноструктур [23]. Естественно, важнейшую роль здесь играют органические материалы благодаря их функциональности, широким возможностям варьирования параметров, а также относительной дешевизне и технологичности. Их многообразие в настоящее время хорошо известно и количество синтезированных веществ с каждым годом увеличивается в геометрической прогрессии в результате широчайших фундаментальных и прикладных исследований в области химических и физико-химических технологий. Органические материалы в нанотехнологиях используются и как неотъемлемые участники технологического процесса (например, в нанолитографии), и как самостоятельные объекты и устройства в молекулярной электронике.

Материалы для нанотехнологий и молекулярной электроники условно разделяются на три основных класса [23]: полимеры, молекулярные ансамбли (molecular assemblies, self-aggregated systems) и единичные молекулы (smart molecules). Такое разделение является достаточно условным, но все-таки эти три вида структур различаются большинством своих структурных, физических и химических свойств и, как следствие, разрабатываются для различных целей и имеют различные перспективы практического использования.

Некоторые примеры таких систем будут рассмотрены в следующем разделе.

2.3. Молекулярная электроника

В последние десятилетия активно развивается новое направление микроэлектроники – молекулярная или функциональная электроника, в которой базовым элементом устройств является отдельная молекула, а их функционирование основано на способности молекул изменять свои свойства (например, электропроводность) при изменении строения или конформации в результате внешних воздействий. До настоящего времени содержание понятия «Молекулярная электроника» не имеет четких границ [46]. В 80-х годах прошлого столетия оно охватывало химические процессы в жидкостях и газах, а также в мембранных системах. В рамках этого направления развивались моделирование и реализация рецепторов, нейронов и нейронных сетей. В современном понимании «Молекулярная электроника» представляет собой весьма широкую область исследования возможностей создания элементов электроники на основе отдельно взятой молекулы с их последующим объединением в интегральные схемы, а также создания дешевых интегральных схем, способных заменить дорогостоящие кремниевые.

В качестве внешних воздействий могут выступать изменение окислительно-восстановительного потенциала среды, изменение ее водородного показателя, электромагнитное излучение, в частности – облучение светом. Последний случай наиболее интересен с точки зрения широких перспектив возможного практического использования. Вообще, молекулярными устройствами или устройствами молекулярной электроники принято называть структурно организованные и функционально интегрированные молекулярные системы, которые в зависимости от природы активных элементов подразделяются на фотонные, электронные и ионные. Соответственно в них активные элементы участвуют в поглощении/испускании фотона, в электронно-дырочных взаимодействиях или в ионном обмене [47].

«Молекулярная электроника» широко распространена и в биологических системах, в частности фоточувствительные молекулярные системы осуществляют важнейшие биологические функции – фотосинтез в растениях и зрение у животных. В молекулах

хлорофилла и родопсина при поглощении фотонов происходят структурные изменения, в результате чего меняется их реакционная способность.

Итак, в соответствии с современным определением [48] молекулярная электроника оперирует электронными характеристиками объектов, состоящих из молекул. Эти характеристики определяются пространственной молекулярной структурой. Поскольку молекулы, в отличие от атомов, не являются сферическими, электронные процессы в молекулярных средах являются очень зависимыми от структурных особенностей, что проявляется в наноразмерном диапазоне. Структуры молекулярной электроники могут быть макроскопическими, но их фундаментальные характеристики являются следствием процессов, происходящих на молекулярном уровне.

На рис.2.11 показаны три базовых раздела молекулярной электроники и возможные области применения. Центральным является направление, изучающее молекулярный транспорт зарядов. В его рамках исследуются способы конструирования молекулярных контактов, изучаются возможности управления транспортом носителей через эти контакты и зависимости параметров транспорта от молекулярной архитектуры. Молекулярная оптоэлектроника тесно связана с транспортом носителей, но в ней важную роль играет еще и взаимодействие с высокочастотным электромагнитным излучением, которое обеспечивает широкое разнообразие механизмов транспорта. Третьим разделом является молекулярный магнетизм. Это направление считается весьма перспективным, но на данном этапе оно еще только начинает развиваться.

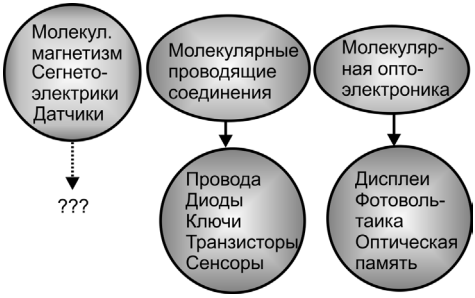


Рис.2.11. Разделы и области применения молекулярной электроники [48].

И молекулярный транспорт зарядов, и молекулярные оптоэлектронные свойства зависят от нескольких фундаментальных процессов: инжекции зарядов и их транспорта через молекулярную

структуру; геометрических изменений молекул в сильных статических полях при оптическом возбуждении или при изменении зарядового состояния; молекулярных оптических процессов; электрооптики и транспорта энергии.

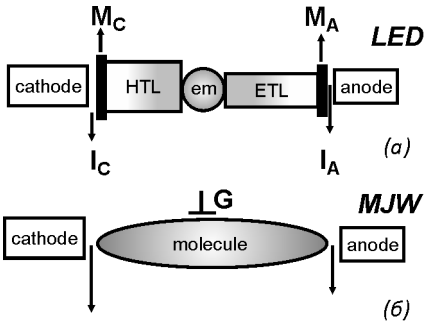


Рис.2.12. Схематическое изображение молекулярного светоизлучательного диода (*а*) (LED) и молекулярного контакта проводов (MJW) (*б*) [48].

На рис.2.12 схематически изображены два типа устройств, предполагаемых для практического использования (см.рис.2.11): молекулярный светоизлучательный диод (Light Emmiting Diode, LED) (рис.2.12, *а*) и молекулярная система транспорта зарядов – молекулярный контакт проводов (Molecular Junction Wires, MJW) (рис.2.12, *б*). Протяженные электроды одинаковы в обоих случаях и имеют поверхностные потенциалы I_c на катоде и I_a на аноде. Через структуру MJW может проходить ток, который модулируется внешним потенциалом G. В LED схеме свет излучается молекулярной структурой, обозначенной на рисунке em, а дырки и электроны проходят через особые органические транспортные слои HTL и ETL соответственно. M_A и M_C представляют собой тонкие модулирующие слои на катоде и на аноде. Они могут существенно изменять характер и баланс светоизлучающей структуры.

Вообще, попытки практической реализации устройств молекулярной электроники предпринимаются на протяжении уже по крайней мере 30 лет. Еще в 1974 году А.Авирам и М.Ратнер [49] предположили, что одна молекула, представляющая собой структуру донор – спейсейр – акцептор (d-s-a) (рис.2.13), может функционировать в качестве диода, если она помещена между двумя электродами. Электроны могут перемещаться от донорной части структуры, выполняющей роль катода, к ее акцепторной части – аноду. Базовым принципом действия этого устройства является вентильный эффект, понятие которого было введено Шокли еще

70 лет назад, однако в данном случае необходимо оперировать не с плотностью носителей, как в случае полупроводника, а с электронными волновыми функциями металлических электродов, которые распространяются на d-s-a молекулу. Основная проблема, длительное время препятствующая практическому использованию таких мономолекулярных переключателей, состоит в организации электрических контактов между отдельными молекулами.

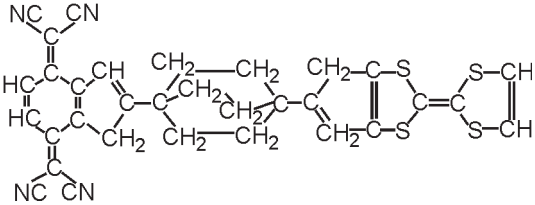


Рис.2.13. Гибридный молекулярный электронный переключатель [50].

Идей по созданию молекулярных электронных активных компонентов множество, однако все они, судя по имеющимся данным из литературных источников, пока далеки от практической реализации. Еще в 2002 году компанией Hewlett-Packard и Калифорнийским университетом был зарегистрирован патент США 6 314 019 B1 Molecular-Wire Crossbar Interconnect (MWCI) for Signal Routing and Communications, а в 2005 году с использованием запатентованной технологии было создано устройство памяти объемом 16 кбит, в котором ячейки памяти представляли собой отдельные молекулы, образующие решетку из двух взаимно перпендикулярных групп параллельных проводников. Каждый проводник имел ширину 6 – 10 атомов и высоту 2 атома. Использование в данной структуре электрически коммутируемых молекул позволило добиться ситуации, когда каждый проводник работал как простой логический вентиль. До стадии практического использования рассматриваемая структура не дошла. Проблема заключалась в том, что в единой большой решетке происходило взаимодействие всех электрических сигналов.

Еще одной интересной идеей реализации элемента молекулярной электроники было создание т.н. молекулярного каскада [51], который представляет собой самоорганизующуюся систему молекул оксида углерода на поверхности (111) медной пластины. Сборка системы производилась с помощью низкотемпературного

сканирующего туннельного микроскопа. При температурах ниже 6 К каждая молекула была независима от соседних и представляла собой отдельный элемент электроники. Была продемонстрирована возможность выполнения логических операций «И» и «ИЛИ». Реакция системы на входной сигнал была в 3 раза быстрее, чем в других известных в то время молекулярных электронных элементах. При всей кажущейся экзотичности такого молекулярного каскада дальнейшая разработка этой идеи вполне возможна с развитием химических и физических технологий.

Интересны также перспективы создания устройств молекулярной электроники, в которых использовался эффект контролируемого спинового транспорта. В частности, исследовательскими группами Корнелловского и Калифорнийского университетов [52] совместно была создана структура, состоящая из комплекса переходного металла, который помещался между золотыми нанопроводниками. Комплекс переходного металла представлял собой ион кобальта с полипиридиловыми лигандами, которые соединялись с изолирующими окончаниями. Расстояние между нанопроводниками составляло 1 – 2 нм. Кобальт был выбран для использования в таких структурах, поскольку зарядовые состояния его ионов хорошо известны и в октаэдрическом окружении при небольших затратах энергии валентность может изменяться с 2^+ на 3^+. На рис.2.14 показана возможная конструкция «транзистора» [52], в котором использованы две разновидности металлических комплексов. Они содержат ион кобальта в окружении полипиридиловых лигандов, которые «привязываются» изолирующими цепочками различной длины.

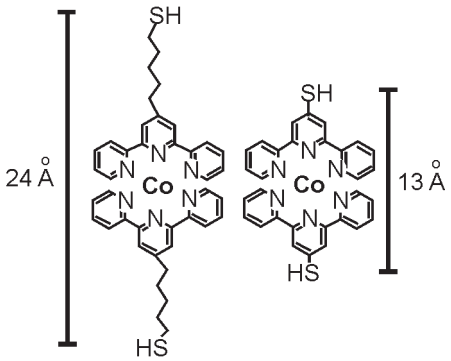


Рис.2.14. Структура $[Co(tpy\text{-}(CH_2)_5\text{-}SH)_2]_2$, где tpy-$(CH_2)_5$-SH есть 40 -(5-меркаптопентил)-2,2 0 :6 0 ,2 00 -терпиридинил) и $[Co(tpy\text{-}SH)_2]_2$, где tpy-SH есть 40 -(меркапто)-2,2 0 :6 0,2 00 -терпиридинил).

Две другие исследовательские группы Кембриджского и Калифорнийского университетов [53] также совместно создали аналогичную структуру, в которой вместо иона кобальта использовался диваданат (V_2). В обоих случаях электронный обмен между комплексами переходных металлов и электродами зависел от заряда и спинового состояния. Он происходил в результате преодоления потенциального барьера при приложении внешнего электрического напряжения. В свое время разработка таких структур была значительным шагом на пути создания устройств молекулярной электроники. Однако, естественно, они не могли конкурировать с полупроводниковыми устройствами как по стоимости, так и по характеристикам [54].

Экспериментально было установлено, что исследованные металлические комплексы демонстрируют свойства одноэлектронного транзистора, в котором малый «островок» отделен от электродов туннельными барьерами. Зарядовое состояние «островка» может изменяться в результате приложения внешнего напряжения. В данном случае роль такого «островка» играет один ион металла. Вообще под одноэлектронными приборами понимаются структуры, в которых возможно контролированное перемещение определенного количества электронов или даже одного электрона. Исследование возможностей создания устройств одноэлектроники началось еще в конце 80-х годов [55 - 57] Функционирование таких приборов основано на явлении кулоновской блокады. Между тремя электродами – истоком, стоком и затвором, как и в полупроводниковом полевом транзисторе, находится «островок», который от стока и истока отделен тонкими диэлектрическими прослойками (рис.2.15). «Островок» представляет собой наночастицу, кластер нанометровых размеров или отдельный ион металла, как в описанных выше структурах

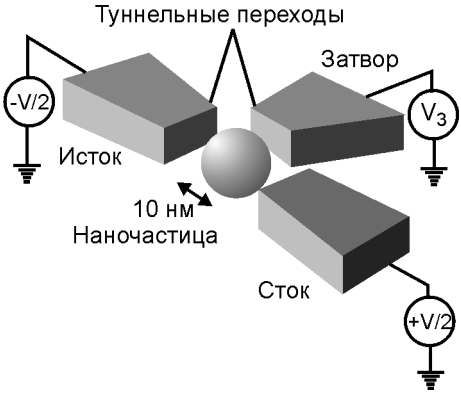


Рис.2.15. Одноэлектронный транзистор.

(рис.2.14 [52]). Движение электрона при определенных условиях может происходить через диэлектрические прослойки посредством туннелирования. Для этого к управляющему электроду – затвору – нужно приложить напряжение, и при достижении им некоторого порогового значения электроны между истоком и стоком можно будет пропускать порциями, вплоть до единичных электронов.

Времена туннелирования электрона достаточно малы, поэтому их быстродействие очень высоко. Энергия, необходимая для перемещения одного электрона, также мала, следовательно, энергопотребление одноэлектронных схем должно быть чрезвычайно малым. Теоретический предел быстродействия одноэлектронного прибора по оценкам [58] составляет сотни терагерц, а энергопотребление одного прибора - $3 \cdot 10^{-8}$ Вт. Серьезной проблемой, препятствующей практическому использованию таких устройств, является то, что они работают лишь при криогенных температурах. В настоящее время устойчивое функционирование и воспроизводимость параметров наблюдались при температуре 4.2 К. При комнатной температуре одноэлектронные эффекты были зарегистрированы лишь с использованием сканирующего туннельного микроскопа и об использовании этих эффектов в работоспособных приборах речь пока не идет. Большие надежды возлагаются на дальнейшее развитие химических технологий для достижения требуемых свойств как самого «островка» одноэлектронного транзистора, так и окружающих его лигандов и контактов.

Актуальным в настоящее время является изучение возможности создания логических элементов на основе молекулярных или супрамолекулярных систем. Функционирование логических молекулярных переключателей или молекулярных логических элементов основано на формировании одного выходного сигнала под влиянием одного или нескольких входных сигналов. Простое физическое или химическое воздействие инициирует выполнение комбинаторных и последовательных операций на молекулярном уровне, а также алгоритм памяти. Обычно в таких системах влияние входного сигнала является результатом химических процессов, а выходной сигнал регистрируется методами спектроскопии.

Одна из первых попыток реализации молекулярного переключателя была осуществлена с использованием водного

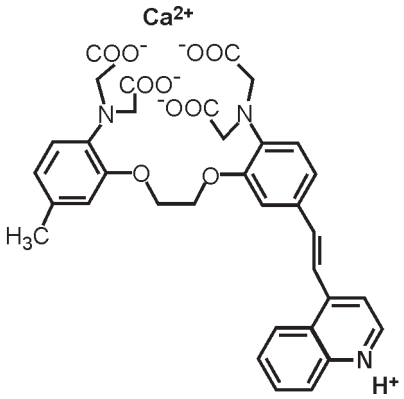


Рис.2.16. Химическая структура двухтактного олефина.

раствора двухтактного олефина [59], в котором имеется электронно-донорная подсистема с одной стороны двойной связи и электронно-акцепторная подсистема с другой (рис.2.16). В результате π-связь очень поляризована, а потенциальный вращательный барьер значительно ниже, чем в простом олефине. Такие особенности и делают двухтактный олефин потенциальным кандидатом для использования в качестве молекулярного переключателя.

Верхняя часть молекулы (рис.2.16) способна связывать кальций, а нижняя является рецептором для ионов водорода. При отсутствии связанных ионов Ca^{2+} и H^{+} максимум поглощения соответствует λ = 390 нм. При связывании кальция наблюдается сдвиг максимума поглощения в более коротковолновую область, а максимум на длине волны 390 нм уменьшается. Соответственно, связывание протона приводит к смещению максимума поглощения в длинноволновую область. При связывании обоих катионов из водного раствора максимум поглощения остается на λ = 390 нм. В такой системе возможна реализация логических операций XNOR при поглощении и логической операции XOR при пропускании. В молекулах различной химической структуры принципиально осуществимы и другие логические операции [60, 61].

Однако, очевидно, что использование химического входного воздействия в молекулярных переключателях не является оптимальным с точки зрения возможностей их практического использования. Более удобно управление молекулярными объектами с помощью света определенной длины волны. Наиболее перспективными среди фоточувствительных веществ считаются фотохромные и люминесцирующие соединения, в которых возможны обратимые фотоиндуцированные структурные изменения [62, 63].

Одним из наиболее широко изучаемых фотохромных соединений является азобензол и его химически модифицированные

формы. Он может существовать в двух изомерных состояниях: *цис*- и *транс*- (рис.2.17). В *цис*-изомере происходит расталкивание двух атомов водорода из разных фенильных колец, поскольку они расположены близко друг к другу. Это приводит к деформации всей молекулы и разрушению системы π-связей. В результате *цис*-изомер является менее устойчивым по сравнению с *транс*-изомером, в котором существует единая система из семи сопряженных π-связей. Под воздействием УФ облучения происходит образование неустойчивого *цис*-изомера, который при облучении видимым светом или при нагревании обратно превращается в *транс*-изомер. При этом образование *транс*-изомера сопровождается появлением окраски, т.к. он имеет максимум поглощения в синей области спектра. *Цис*-изомер практически неокрашен.

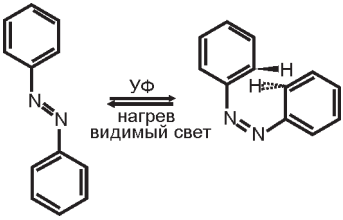


Рис.2.17. *Транс*- и *цис*-изомеры азобензола и их взаимное превращение под воздействием УФ облучения и облучения видимым светом.

На рис.2.18 представлены спектры поглощения пленок сополимера 4-[4-(6-гидрокси-гексилокси)фенилазо] бензонитрила до (кривая *1*) и после (кривая *2*) облучения УФ светом [64]. Такое различие спектральных характеристик *цис*- и *транс*-изомеров азобензола позволяет говорить о возможности использования этого соединения в качестве базового элемента молекулярных логических элементов, в которых управляющим входным сигналом является оптическое

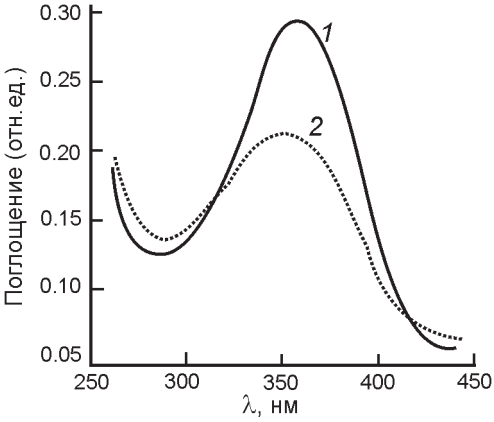


Рис.2.18. Спектры поглощения пленок сополимера 4-[4-(6-гидрокси-гексилокси) фенилазо]бензонитрила до (кривая *1*) и после (кривая *2*) облучения УФ светом.

излучение определенной длины волны. Более подробно свойства сополимеров азобензола и поликомплексов на их основе, а также возможности их применения рассматриваются в Гл.5.

Тогда как в азосоединениях фотоактивным элементом является связь N=N, способная только к одному типу превращений при облучении светом – к обратимой *транс-цис*-изомеризации, в соединениях со связью C=C возможны и другие фотохимические (фотопереключаемые) процессы [65]. Характерным, интересным и перспективным примером таких веществ являются краун-соединения (краун-эфиры) [66]. В их структуре имеются два ароматических заместителя на концах сопряженной цепочки связей C=C. Эти фотохромные соединении отличаются высоким квантовым выходом фотоизомеризации, которая сопровождается значительным изменением структуры хромофора и высокой степенью обратимости.

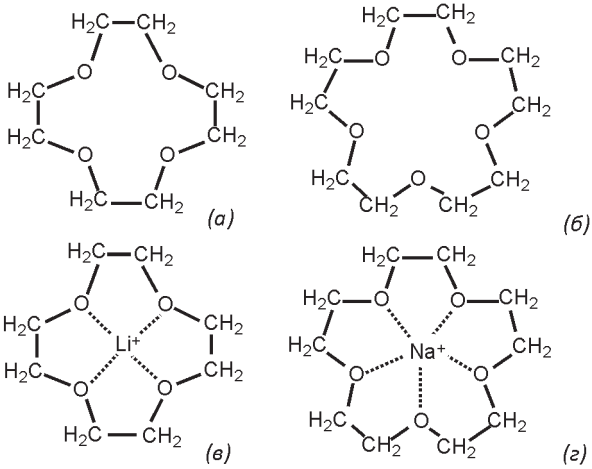


Рис.2.19. Примеры краун-соединений без металла (*а*), (*б*) и со связанным катионом металла (*в*), (*г*).

Обычно в состав краун-соединений входят несколько гетероатомов с неподеленными электронными парами (рис.2.19, *а*, *б*). Они могут участвовать в образовании координационных связей с катионами металлов (рис.2.19, *в*, *г*). Структурные изменения фрагмента красителя, происходящие под воздействием облучения светом, влияют на эффективность связывания катионов металла

фрагментом краун-соединения, что, в свою очередь, изменяет его спектральные и фотохимические характеристики. Это обстоятельство может быть использовано для разработки и создания различных типов молекулярных фотохимических и фотофизических устройств.

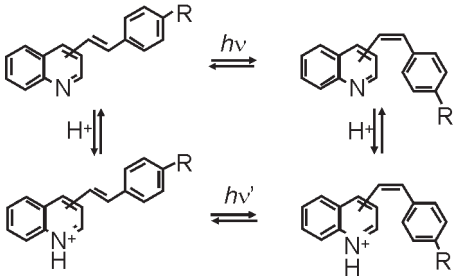


Рис.2.20. Переключение между *транс*- и *цис*- состояниями азо-ДАЭ.

Еще одним перспективным кандидатом для использования в качестве элемента молекулярной электроники являются стирилхинолины [67, 68], которые представляют собой азозамещенные диарилэтилены (азо-ДАЭ). В них имеются две функциональные группы – центральная двойная связь и эндоциклический (хинолиновый) атом азота (рис. 2.20), способные к обратимым превращениям – соответственно к фотоизомеризации и к протонированию. Такие свойства делают азо-ДАЭ привлекательными объектами для создания молекулярных логических устройств. В отличие от перечисленных выше соединений, в них фотоиндуцированное переключение между *транс*- и *цис*-состояниями может контролироваться путем дополнительной реакции – протонирования азо-функции. Протонирование осуществляется путем добавления в раствор кислоты. В системе имеется четыре стабильных состояния, переключение между которыми реализуется с помощью двух воздействий – кванта света и протона.

4 стабильных состояния, изображенные на рис.2.20, имеют существенно различающиеся спектры поглощения (рис.2.21), что позволяет регистрировать оптическую плотность в качестве выходного сигнала молекулярного логического элемента. Авторами [68] показано, что комбинируя два входных сигнала (облучение светом и протонирование), можно на выходе получать различные отклики и таким образом осуществлять логические операции. Выходным сигналом является оптическая плотность на определенной длине волны. Он может принимать значения 0 или 1 в зависимости от того, больше или меньше оптическая плотность некоторой пороговой

величины. На рис.2.21 вертикальными линиями обозначены длины волн, на которых считывание сигнала позволяет реализовать три логических операции: «запрет» («INH», 325 нм), «или» («OR», 353 нм), «и» («AND», 381 нм).

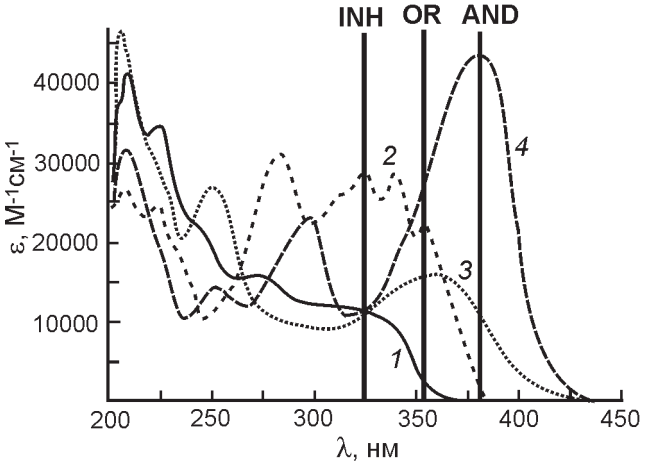


Рис.2.21. Спектры поглощения 2-стирилхинолина в этаноле в нейтральной (кривые *1, 2*) и протонированной (кривые *3, 4*) формах, *цис*-изомеры (кривые *1, 3*) и *транс*-изомеры (кривые *2, 4*).

Таким образом, даже на основе очень краткого анализа свойств далеко не всех соединений, перспективных с точки зрения применения в молекулярной логике, можно сделать вывод о возможности реализации логических операций в пределах одной молекулы или молекулярного комплекса.

Литература к главе 2

1. Шека Е.Ф. Квантовая нанотехнология и квантовая химия // Рос. хим.ж. – 2002.- Т.XLVI, N5.- С.15.
2. Binning G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E. Surface studies by scanning tunneling microscopy // Phys.Rev.Lett. – 1982.- V.49, N1.- P.57.
3. Moore G.E. Cramming more components onto integrated circuits // Electronics.- 1965.- V.38, N8.- P.114.
4. http://itc.ua/articles/vne_zakona_mura_15666/

5. http://www.computerworld.com
6. http://www.tdk.com
7. Гитлиц М.В. Магнитная запись сигналов // М., Радио и связь, 1990.
8. Mori T. Progress of magnetic recording materials // BKSTS Journal.- 1985.- V.67, N9.- P.526.
9. Lambeth D.M., Velu E.M., Bellesis G.H., Lee L.L., Laughlin D.E. Media for 10 Gb/in2 hard disk storage: Issues and status (invited) // J.Appl. Phys.- 1996.- V.79, N8.- P.4496.
10. Карпенков С.Х. Тонкопленочные накопители // М., Радио и связь, 1993.
11. Coffey W.T., Kalmykov Yu.P. Thermal fluctuation of magnetic nanoparticles: Fifty years after Brown // J.Appl.Phys.- 2012.- V.112.- P.121301.
12. Brown W.F. Relaxation behavior of fine magnetic particles // J.Appl. Phys.- 1959.- V.30, N4.- P.130S.
13. Waring R.K. CrO_2 – based thermomagnetic information storage and retrieval system // J.Appl.Phys.- 1971.- V.42, N4.- P.1763.
14. Davidenko I.I. High-density thermoremanent information recording in magnetic carrier and magneto-optical readout // J.Inf.Rec.- 1996.- V.31.- P.1.
15. White R.M. Magnetic recording – Pushing back the superparamagnetic barrier // JMMM.- 2001.- V.226-230.- P.2042.
16. Shiino H., Station O. Thermally assisted magnetic recording // Broadcast Technology NHK STRL.- 2010.- N40.- P.18.
17. Matsumoto K., Inomata A., Hasegava S. Thermally assisted magnetic recording // FUJITSU Sci.Tech.J.- 2006.- V.42, N1.- P.158.
18. http://www.dailytechinfo.org/nanotech
19. Neto A.H.C. The carbon new age // Materials Today.- 2010.- V.13, N3.- P.12.
20. Мелихов И.В. Тенденции развития нанохимии // Рос.хим.ж.- 2002.- T.XLVI, №5.- С.7.
21. Gleiter H. Deformation of polycrystals // Proc. of 2nd RISO Symposium on Metallurgy and Materials Science.- 1981.- P.15.
22. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Рос.хим.ж.- 2002.- T.XLVI.- С.50.
23. Алферов Ж.И., Асеев А.Л., Гапонов С.В., Копьев П.С., Панов В.И., Полторацкий Э.А., Сибельдин Н.Н., Сурис Р.А. Наноматериалы и нанотехнологии // Микросистемная техника.- 2003.- №8.- С.3.

24. Хайрутдинов Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц // Успехи химии.- 1998.- Т.67, №2.- С.125.
25. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии.- 2001.- Т.70, №4.- С.307.
26. Kastner M.A. Artificial atoms // Physics Today.- 1993.- V.46, N1.- P.24.
27. Zory P. S. The origin of quantum wells and the quantum well laser // NY, Academic New York, 1993.
28. Schneider H., Liu H. Quantum Well Infrared Photodetectors: Physics and Applications // Berlin, Springer-Verlag, 2006.
29. Flory F., Escoubas L., Berginc G. Optical properties of nanostructured materials: a review // Journal of Nanophotonics.- 2011.- V.5.- P.052502-1.
30. Briseno A.N., Mannsfeld S.B., Jenekhe S.A., Bao Z., Xia Y. Introducing organic nanowire transistors // Materials Today.- 2008.- V.11, N4.- P.38.
31. Huang Y., Duan X., Cui1 Y., Lauhon L.J., Kim K., Lieber C.M. Logic Gates and Computation from Assembled Nanowire Building Blocks // Science.- 2001.- V.294, N5545.- P.1313.
32. Huo F. Polymer pen lithography // Science.- 2008.- V.321, N5896.- P.1658.
33. Lieber C. Nanowires take the prize // Materials Today.- 2002.- V.5, N2.- P.48.
34. Schenning, A. P. H. J., Meijer, E. W. Supramolecular electronics: nanowires from self-assembled π-conjugated systems // Chem.Commun.- 2005.- V.26.- P.3245.
35. Hoeben F.J.M., Jonkheijm P., Meijer E.W., Schenning A.P.H.J. About supramolecular assemblies of π-conjugated systems // Chem.Rev.- 2005.- V.105, N4.- P.1491.
36. Reed M.A., Zhou C., Muller C.J., Burgin T.P., Tour J.M. Conductance of a molecular junction // Science.- 1997.- V.278, N5336.- P. 252.
37. Tans S.J., Devoret M.H., Dai H., Thess A., Smalley R.E., Geerligs L.J., Dekker C. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires // Nature.- 1997.- V.386.- P.474.
38. Ridley B.A., Nivi B., Jacobson J.M. All-inorganic field effect transistors fabricated by printing // Science.- 1999.- V.286, N5440.- P.746.
39. Semiconductor and metal nanoparticles (Edited by V.Klimov) // New York, Marcel Dekker Inc, 2004.

40. Prabhakaran P., Kim W.J., Lee K.-S., Prasad P.N. Quantum dots (QDs) for photonic applications // Optical Materials Express.- 2012.- V.2, N.5.- P.578.
41. Lim J., Bae W.K., Kwak J., Lee S., Lee C., Char1 K. Perspective on synthesis, device structures, and printing processes for quantum dot displays // Optical Materials Express.- 2012.- V.2, N5.- P.594.
42. Hetsch F., Zhao N., Kershaw S.W., Rogach A.L. Quantum dot field effect transistors // Materials Today.- 2013.- V.16, N9.- P.312.
43. Yin Y., Alivisatos P.A. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface // Nature.- 2005.- V.437.- P.664.
44. Помогайло А.Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Российский химический журнал.- 2002.- T.XLVI, №5.- C.64.
45. Paquet C., Kumacheva E. Nanostructured polymers for photonics // Materials Today.- 2008.- V.11, N4.- P.48.
46. Руденко Н.Н., Силакова Т.Т. Молекулярная электроника: настоящее и будущее // Вісник Національного технічного університету України «КПІ». Серія – Радіотехніка. Радіоапаратуробудування.- 2008.- №37.- С.130.
47. Alfimov M. V., Gromov S. P. In: Applied fluorescence in chemistry, biology, and medicine. Eds. W. Rettig, B. Strehmel, S. Schrader // Berlin, Springer-Verlag, 1999.
48. Ratner A. Introducing molecular electronics // Materials Today.- 2002.- V.5, N2.- P.9.
49. Aviram A., Ratner M. Molecular rectifiers// Chem. Phys. Lett.- 1974.- V.29, N2.- P.277.
50. Joachim C., Gimzewski J. K., Aviram A. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices // Nature.- 2000.- V.408, N30.- P.541.
51. Heinrich A.J., Lutz C.P., Gupta J.A., Eigler D.M. Molecule Cascades // Science.- 2002.- V.298, N5597.- P.1381.
52. Park J., Pasupathy A.N., Goldsmith J.I., Chang C., Yaish Y., Petta J.R., Rinkoski M. Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors // Nature.- 2002.- V.417, N13.- P.722.
53. Liang W., Shores M.P., Bockrath M., Long J.R., Park H. Kondo resonance in a single-molecule transistor // Nature.- 2002.- V.417, N13.-

P.725.
54. De Franceschi S., Kouwenhoven L. Nanotechnology: Electronics and the single atom // Nature.- 2002.- V.417, N13.-P.701.
55. Averin D. V., Likharev K. K. Coherent oscillations in small tunnel junctions // Zh. Eksp. Teor. Fiz. – 1986.- V.90, N2.- P.733.
56. Лихарев К.К. Реально квантовые макроскопические эффекты в слабой сверхпроводимости // УФН.- 1983.- Т.139, №1.- С.169.
57. Аверин Д.В. Влияние температуры на одноэлектронные и блоховские колебания в туннельных переходах // ФНТ.- 1987.- Т.13, №4.- С.364.
58. Likharev K.K. Single-electron devices and their applications // Proceedings of the IEEE.- 1999.- V.87, N4.- P.606.
59. Prasanna de Silva A., McClenaghan N.D. Proof-of-Principle of Molecular-Scale Arithmetic // J. Am. Chem. Soc.- 2000.- V.122, N16.- P.3965.
60. Magri D.C., Brown G.J., McClean G.D., Prasanna de Silva A. Communicating Chemical Congregation: A Molecular AND Logic Gate with Three Chemical Inputs as a "Lab-on-a-Molecule" Prototype // J. Am. Chem. Soc.- 2006.- V.128.- P.4950.
61. Magri D.C. A fluorescent AND logic gate driven by electrons and protons // New J. Chem.- 2009.- V.33.- P.457–461. Gunnlaugsson T., MacDonail D.A., Parker D. // Chem. Commun.- 2000.- P.93.
62. Photochromism: Molecules and Systems // Amsterdam, Elsevier, 1990.
63. Organic Photochromic and Termochromic Compounds // New York, Plenum Press, 1999.
64. Mancheva I., Zhivkov I. Nešpurek S. Kinetics of the photochromic reaction in a polymer containing azobenzene groups // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.- 2005.- V.7, N1.- P.253.
65. Громов С.П. Синтез, структура и свойства молекулярных фоточувствительных устройств на основе краунсодержащих непредельных соединений // Рос.хим.ж.- 2001.- V.XLV, N3.- С.116.
66. Alfimov M. V., Gromov S. P. In: Applied fluorescence in chemistry, biology, and medicine // Berlin, Springer-Verlag, 1999.
67. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М. Стирилхинолины как модели управляемых молекулярных переключателей и логических устройств // Российские нанотехнологии.- 2007.- Т.2, №11-12.- С.89.

68. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Биктимирова Н.В., Гавришова Т.Н. Фотохимические свойства амино- и нитропроизводных 2- и 4-стирилхинолинов и их гидрохлоридов // Химия высоких энергий.- 2008.- Т.42, № 3.- С.257.

Глава 3 Фотопроводящие полимерные композиты

В современных информационных технологиях широко используются фотоактивные среды. Среди них важнейшее место занимает большой класс сред на основе тонких фотопроводящих пленочных полимерных композитов (ППК). Ключевым моментом в эффекте фотопроводимости является фотогенерация, т.е. образование под действием света свободных, двигающихся во внешнем электрическом поле и не взаимодействующих между собой в объеме ППК носителей электрического заряда. В большинстве случаев ППК состоит из полимерного связующего и органических добавок. При всем разнообразии известных и вновь синтезируемых органических соединений, одни из которых могут образовывать тонкие пленки, а другие – поглощать видимый свет, выбор веществ для получения фотопроводящих ППК представляется отдельной научной задачей, так как далеко не всегда интенсивное поглощение света сопровождается эффективной фотогенерацией. Последнее определяется вероятностью электронных переходов между возбужденными центрами фотогенерации и молекулами, по которым происходит транспорт неравновесных носителей. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал и предложены адекватные модельные представления о фотофизических процессах в органических материалах. В этой главе рассмотрены только некоторые общие закономерности фотогенерации и транспорта носителей заряда в ППК.

3.1. Модель фотопроводящего пленочного полимерного композита

Для практически применяемых ППК характерно отсутствие трансляционной симметрии в распределении молекул. С точки зрения модели беспорядка их строение соответствует твердому раствору [1 - 4]. В общем случае это истинный раствор трех типов веществ в нейтральном пленкообразующем связующем. Молекулы двух веществ

в твердом растворе образуют зоны транспорта электронов и/или дырок, а молекулы третьего вещества представляют собой центры фотогенерации и/или рекомбинации носителей заряда. На рис.3.1 схематически представлена диаграмма зон транспорта электронов и дырок, а также электронных уровней центров фотогенерации [3] в образцах практически используемых ППК. На этом рисунке: 1 – зона транспорта электронов, которая образована НСМО молекул с акцепторными свойствами, находящихся на расстоянии $R_n = N_a^{-1/3}$ друг от друга (N_a – концентрация этих молекул в ППК), 2 – зона транспорта дырок, которая образована ВЗМО молекул с донорными свойствами, находящихся на расстоянии $R_p = N_d^{-1/3}$ друг от друга (N_d – концентрация этих молекул в ППК), 3 – центры фотогенерации и рекомбинации, которые представлены двумя молекулами. Как правило, структуры для исследований ППК и их использования содержат твердую подложку из диэлектрического материала с последовательно нанесенными слоями электропроводящего контакта 1 с работой выхода E_{F1}, ППК толщиной L и электропроводящего контакта 2 с работой выхода E_{F2}. Иногда (например, в электрографии и голографии) контакт 2 отсутствует и его роль для создания внешнего электрического поля в ППК выполняет электрический заряд ионов, осажденных на поверхность ППК с помощью коронного газового разряда.

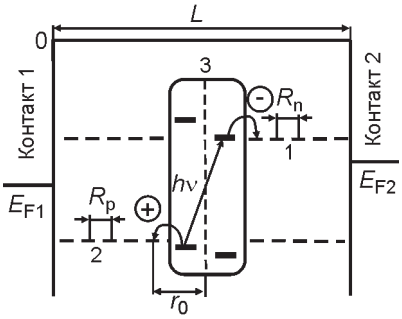


Рис.3.1. Диаграмма энергетических уровней в образце с ППК и электрическими контактами.

Электронные уровни молекул, образующих зону транспорта, не расщеплены и остаются локальными, но волновые функции молекул и их ионов частично перекрываются. Радиусы локализации волновых функций электронов (α_n) на акцепторных молекулах и дырок (α_p) на донорных молекулах могут отличаться. Перенос носителей заряда в зоне транспорта осуществляется в результате туннельных переходов между локальными уровнями молекул. Для большинства

практически применяемых ППК характерна эмпирически установленная [2 - 10] зависимость подвижности (скорости движения в единичном электрическом поле) электронов (μ_n) и дырок (μ_p) в соответствующих зонах транспорта от напряженности внешнего электрического поля (E) и температуры (T):

$$\mu_n \sim R_n^2 \exp(-2R_n/\alpha_n)\exp(-(W_{0n} - \beta E^{1/2})\,(T^{-1} - T_0^{-1})/k_B), \quad (3.1)$$

$$\mu_p \sim R_p^2 \exp(-2R_p/\alpha_p)\exp(-(W_{0p} - \beta E^{1/2})\,(T^{-1} - T_0^{-1})/k_B), \quad (3.2)$$

где W_{0n} и W_{0p} – энергия активации подвижности электронов и дырок при E = 0, β – коэффициент, численно совпадающий с постоянной Пула-Френкеля [10, 11], k_B – постоянная Больцмана, T_0 – температура, при которой пересекаются экстраполированные в область больших температур T экспериментальные графики зависимостей $\lg(\mu_n)$ и $\lg(\mu_p)$ от T^{-1}, измеренные для различных величин напряженности поля E.

На рис.3.1 центры фотогенерации для общности представлены состоящими из двух частей, чтобы подчеркнуть, что во время возбуждения фотогенерации при поглощении кванта света с энергией $h\nu$ центром фотогенерации происходит либо полный перенос электрона между молекулами, либо перераспределение электронной плотности и ее сосредоточение в одной из частей возбужденной молекулы красителя [12, 13]. Первый случай имеет место в межмолекулярных комплексах с переносом заряда (КПЗ) [3, 14], или между донорной и акцепторной частями молекул, например, в соединениях с внутримолекулярным переносом заряда (СВПЗ) [3, 15, 16].

При поглощении кванта света центром фотогенерации электрон и дырка оказываются разделенными и могут покинуть центр фотогенерации, переходя в соответствующую зону транспорта и образуя кулоновски-связанную (геминальную) электронно-дырочную пару (ЭДП) с начальным расстоянием r_0 между зарядами в ней (рис.3.1). Квантовый выход (Φ_0) образования ЭДП определяется внутримолекулярной конверсией и интерконверсией молекулы центра фотогенерации, а также соотношением энергий верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) этого центра с энергиями соответствующих молекулярных орбиталей молекул, образующих зоны транспорта

дырок и электронов. 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 ППК квантовый выход (η) фотогенерации свободных носителей заряда может быть представлен эмпирически установленной зависимостью [6]:

$$\eta \sim \Phi_0 R_н R_р \exp(-R_н/\alpha_н - R_р/\alpha_р) \exp(-(W_{0ph} - \beta E^{1/2}) \cdot (T^{-1} - T^{-1}_0)/k_B), \qquad (3.3)$$

где $W_{0ph} = e^2/\varepsilon r_0$ – энергия активации фотогенерации свободных носителей заряда при $E = 0$ (e – заряд электрона, ε – диэлектрическая проницаемость, r_0 – начальное расстояние между зарядами в ЭДП), T_0 – температура, при которой пересекаются экстраполированные в область больших T экспериментальные графики зависимостей lg(η) от T^{-1}, измеренные для разных E. Здесь же отметим, что в рамках модели двухстадийного процесса фотогенерации носителей через образование ЭДП и ее диссоциацию, величину W_{0ph} можно отождествить с энергией кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой в ЭДП. Неравновесные носители заряда в объеме ППК, двигаясь в направлении собирающих контактов, могут быть захвачены на локальные энергетические состояния (ловушки). Ловушки формируются следующим образом: для дырок – молекулами со значением потенциала ионизации, меньшим потенциала ионизации молекул из зоны транспорта дырок, для электронов – молекулами с энергией сродства к электрону, большей энергии сродства к электрону молекул из зоны транспорта электронов, а также молекулами с большим дипольным моментом или локализованным электрическим зарядом. Кроме того, неравновесные носители заряда, фотогенерированные в разных центрах фотогенерации или инжектированные из электрических контактов, могут сойтись вблизи центра фотогенерации/рекомбинации, образовав тем самым контактную зарядовую пару, и рекомбинировать друг с другом в этом центре. Приведенная схема фотогенерации, транспорта и рекомбинации носителей заряда в ППК очень приближенно отражает реальную ситуацию, но она достаточна для того, чтобы выявить существенные отличия от кристаллических и аморфных стеклообразных полупроводников.

3.2. Электронный транспорт

Рассмотрим кратко основные электронные процессы, которыми определяются фотоэлектрические свойства ППК, необходимые для их практического применения в информационных средах, а именно - фотогенерацию, рекомбинацию, транспорт и захват носителей заряда. Закономерности транспорта носителей заряда в ППК существенно отличаются от таковых в упорядоченных органических твердых телах и в стеклообразных неорганических материалах. Величины подвижности электронов и дырок для подавляющего большинства ППК не превышают 10^{-4} м^2/(В.с) [5 - 8, 10, 17 - 19], что накладывает ограничение на выбор экспериментальных методик для изучения электронного транспорта. При исследованиях основное внимание уделяется зависимостям μ_n и μ_p от E, T, L, N_a, N_d.

Многочисленными исследованиями установлено, что экспериментальные зависимости электронного транспорта для большинства ППК удовлетворительно описываются зависимостями (3.1) и (3.2). Однако единой точки зрения для объяснения этих зависимостей пока не выработано. Это связано с тем, что при рассмотрении различных модельных представлений для объяснения экспериментально наблюдаемых зависимостей (3.1) и (3.2) существуют общие и альтернативные факторы и примеры. Например, при объяснении зависимости электронной подвижности от напряженности поля E и температуры T можно пользоваться представлениями модели Онзагера [20, 21], аналитическое представление которой при большой напряженности внешнего электрического поля соответствует модели Пула-Френкеля [11, 22], так как в реальных ППК нельзя исключить наличие примесных центров. Они уже имеют электрический заряд или он появляется в результате их термополевой ионизации с момента наложения внешнего электрического поля в процессе проведения экспериментов [6]. Кроме того, следует принимать во внимание влияние на движение свободных носителей заряда дипольных моментов молекул [22, 23], входящих в состав ППК. В рамках таких представлений параметр T_0 в (3.1) и (3.2) связывается с особенностями кулоновских центров (например, с температурой их разрушения [24]), контролирующих транспорт неравновесных носителей, или с особенностями диффузионного и туннельного переноса носителей заряда в сильных

электрических полях вблизи кулоновских центров.

Однако для объяснения зависимостей (3.1) и (3.2) достаточным является лишь представление об аморфном состоянии ППК, а именно – представление об энергетическом и пространственном разупорядочении локальных центров из соответствующих зон транспорта носителей заряда. Так как транспорт носителей заряда между отдельными молекулами или фрагментами полимерной цепи, входящими в состав ППК, происходит в результате туннельных переходов, то нельзя не учитывать то обстоятельство, что вероятность отдельного прыжка носителя заряда существенно зависит от расстояния между молекулами, стерических факторов, молекулярных колебаний и от разницы энергий НСМО (для электронов) и ВЗМО (для дырок) этих молекул [25 - 29]. Поэтому влияние напряженности поля *E* и температуры *T* сводится к облегчению межмолекулярных электронных переходов, и из-за дисперсии расстояний и энергий молекул интегральная подвижность пакета носителей заряда соответствует зависимостям (3.1) и (3.2). В полимерных матрицах использование представлений дальнего порядка вообще не совсем корректно, однако с позиций кластерной модели можно допустить существование корреляции в пространственном и энергетическом распределении молекул, по которым происходит транспорт, и тогда можно говорить о правомерности существования обсуждаемых модельных представлений. Кроме того, отметим, что частичная анизотропия в распределении энергетических состояний молекул в направлении движения неравновесных носителей заряда в объеме ППК может возникать при наложении внешнего электрического поля из-за поляризации электронных оболочек этих молекул. Это подтверждается, в частности, влиянием внешнего электрического поля на распределение электронной плотности ВЗМО органических красителей, как видно из изменений их спектров оптического поглощения [16, 30 - 35]. Следовательно, при электронном транспорте даже через неполярные молекулы внешнее электрическое поле как бы “наводит порядок” в распределении и делает этот транспорт квазиодномерным, что проявляется в зависимостях (3.1) и (3.2). Здесь же отметим, что учет изменения распределения электронной плотности под влиянием внешнего электрического поля может быть полезным при дальнейшем совершенствовании теоретических

модельных представлений об электронном транспорте. Дело в том, что однонаправленное смещение электронной плотности в реальной органической молекуле должно сопровождаться усилением влияния положительно заряженных ядер атомов, с которых происходит отток электронной плотности. Такие индуцированные полем положительные и отрицательные заряды могут взаимодействовать с неравновесными носителями и по характеру влияния на транспорт аналогичны кулоновским центрам.

Таким образом, для существенного увеличения скорости движения неравновесных носителей заряда в ППК зоны транспорта должны содержать молекулы (или фрагменты полимерной цепи) с минимальным и желательно регулярным расстоянием друг от друга, без дополнительных звеньев, увеличивающих стерические затруднения при переходах π-электронов. Кроме того, эти молекулы или фрагменты полимерной цепи должны обладать как можно более делокализовнными граничными молекулярными орбиталями, но при этом малым дипольным моментом. Условие минимизации дипольного момента молекул, а также отсутствие электрических зарядов фрагментов молекул или ионов определяется необходимостью нивелирования влияния кулоновских центров на транспорт. Выполнение указанных условий при выборе компонент ППК при достижении достаточной химической чистоты и структурной однородности является важным фактором при создании транспортных и фотогенерационных ППК. Следует отметить, что образцы ППК с высокими показателями электронного транспорта не обязательно могут обладать фотопроводящими свойствами. Поэтому остановимся теперь более подробно на особенностях фотогенерации носителей заряда.

3.3. Фотогенерация носителей заряда

Молекулярные среды (как органические кристаллы, так и полимерные пленки с низкомолекулярными добавками) являются твердотельными системами, которые образуются за счет межмолекулярного взаимодействия. Внутримолекулярная структура ковалентно связанных атомов в молекуле и кристалле или структура КПЗ, образованных за счет донорно-акцепторного (Д-А) взаимодействия, практически не изменяются при образовании

твердого тела. В зависимости от электронной структуры молекулы энергия межмолекулярного взаимодействия может изменяться в широких пределах от 10^{-3} эВ (для ван-дер-ваальсова взаимодействия) до единиц эВ (в случае Д-А связи).

Образование КПЗ или допирование полимера другими сенсибилизаторами, например, красителями определяется целым набором сил межмолекулярного взаимодействия: ван-дер-ваальсова, кулоновского, диполь-дипольного, поляризационного, индукционного и других. Комплекс с переносом заряда может образоваться при небольших расстояниях между молекулами донора и акцептора (~ 0.35 нм [12, 36]) и такой их ориентации, которая обеспечивает наиболее эффективное перекрытие их орбиталей, приводящее к формированию Д-А комплекса или КПЗ. Такое формирование связано с перераспределением электронной плотности вследствие переноса электрона с верхней заполненной орбитали молекулы донора на нижнюю свободную орбиталь молекулы акцептора [12]. В зависимости от того, что уже в основном или только в возбужденном состоянии комплекса происходит частичный или полный перенос заряда, комплексы разделяются на сильные (ион-радикальные соли), слабые и так называемые контактные.

Согласно квантово-химической теории [37, 38] межмолекулярное Д-А взаимодействие возникает за счет квантово-механического смешивания двух состояний: неполярного (DA), когда между молекулами донора и акцептора имеет место только ван-дер-ваальсово взаимодействие, и полярного $D^{+}A^{-}$, когда электрон перенесен с донора на акцептор. Средняя энергия Д-А взаимодействия W_{DA} определяется интегралом резонанса полярной и неполярной составляющих, а смешанное состояние фактически описывает диполь $D^{\delta+}A^{\delta-}$, где $0 \le \delta \le 1$ – степень переноса заряда. По величине энергии, лежащей в диапазоне 0.05 – 1.0 эВ, межмолекулярное Д-А взаимодействие (внутри комплекса) находится между ковалентной связью (единицы эВ), с одной стороны, и водородной (0.05 – 0.5 эВ) и ван-дер-ваальсовой (10^{-4} – 10^{-1} эВ) связями с другой. Обобщенная энергетическая диаграмма Д-А систем различного типа приведена на рис.3.2, где ИРП – ион-радикальные соли, КПЗ – комплексы с переносом заряда, КК – контактные комплексы; E_0 – основной уровень, $E_S^{(i)}$ – синглетно возбужденное состояние, $E_T^{(i)}$ – триплетный

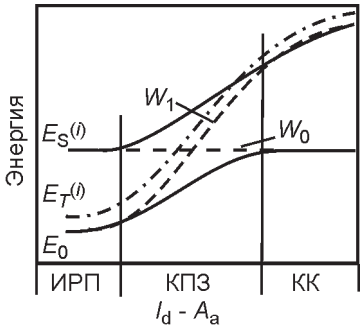


Рис.3.2. Энергетическая схема различных типов Д-А комплексов [37].

уровень, W_0 – состояние неполярной компоненты КПЗ, W_1 – состояние полярной компоненты КПЗ (D^+A^-), I_d – потенциал ионизации молекулы донора, A_a – сродство к электрону молекулы акцептора. На ее основании, исходя из разности энергий ионизации (I_d) и сродства к электрону (A_a) молекул донора и акцептора I_d - A_a, и выполнена приведенная выше классификация молекулярных комплексов. У слабых КПЗ, которые в основном здесь рассматриваются, энергия W_1 состояния полярной компоненты D^+A^- превышает энергию W_0 неполярного состояния DA, т.е. $W_1 >> W_0$ [17]. Полярные состояния могут быть заселены при фотовозбуждении в результате оптического перехода с переносом заряда.

Поскольку фотопроводящие информационные среды, содержащие молекулярные комплексы, представляют собой твердые растворы этих молекул в полимерной матрице, то необходимость их пластификации определяет еще одну важную особенность изучаемых сред – низкую концентрацию молекул допантов (менее 5%), что исключает их взаимодействие. Таким образом, пленки с Д-А комплексами как молекулярные твердые тела характеризуются сильным внутримолекулярным взаимодействием (~ 1 эВ) и слабым взаимодействием между молекулами комплекса (10^{-3} – $4\cdot10^{-2}$ эВ). Поэтому при их образовании молекулы сохраняют свою индивидуальность, энергетическая структура изменяется незначительно (~ 0.2 эВ), а оптические и электрические свойства твердого тела определяются свойствами молекул и их комплексов. Оптическое поглощение носит молекулярный характер и его спектр обусловлен энергетической структурой молекул комплекса.

На рис.3.3 представлена энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия основного состояния (кривая I) и возбужденных состояний кривые (II, III), где E_0 (кривая I) – энергия основного состояния S_0; $E_S^{(1)}$ (кривая II) и $E_S^{(2)}$ – энергии 1-го и 2-го возбужденных состояний S_1 и S_2; E_{ex} (кривая III) – энергия эксиплексного состояния; r_0^E, r_0, r_{ex} – расстояния

переноса заряда в комплексе: r_0^E – до релаксации колебательной энергии, r_0 – после релаксации, r_{ex} – после образования эксиплекса. W_{DA}^0 и W_{DA}^E – энергии Д-А взаимодействия в основном ($\delta = \delta_0 \to 0$) и возбужденном ($\delta \to 1$) состояниях. Энергии R_E и R_N характеризуют вклад Д-А взаимодействия в возбужденном и основном состояниях, а их разность R_E - R_N – изменение энергии Д-А взаимодействия при фотовозбуждении $\Delta W_{DA} = W_{DA}^E - W_{DA}^0 \approx 1$ эВ (рис.3.3) Это изменение превышает энергию межмолекулярного взаимодействия более, чем на 2 порядка величины, что и обеспечивает слабое взаимодействие молекул КПЗ в твердом теле.

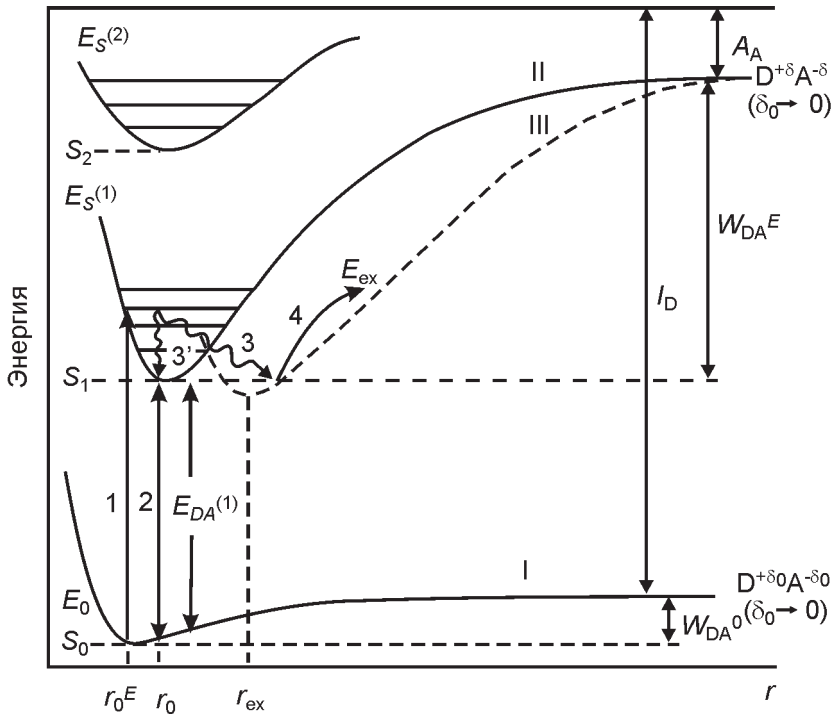


Рис.3.3. Энергетическая схема различных Д-А комплексов в зависимости от расстояния между молекулами *r*.

Перераспределение электронной плотности при образовании комплекса приводит к появлению в спектре поглощения новых полос, связанных с переносом заряда. Их энергии определяются соотношением:

$$h\nu_{CT} = E_S^{(i)} - E_0 = I_d - A_a + R_E - E_0 - E_C + R_N, \qquad (3.4)$$

где E_0 и $E_S^{(i)}$ – энергии основного и возбужденного (i-го) состояния КПЗ; R_E – энергия дестабилизации возбужденного комплекса за счет обменно-поляризационного (резонансного) взаимодействия; R_N – энергия переноса заряда, стабилизирующая комплекс; E_C – кулоновская энергия, стабилизирующая комплекс в возбужденных состояниях, описываемых кривыми II и III на рис.3.3.

Слабое межмолекулярное взаимодействие в молекулярном твердом теле приводит к сильно выраженной локализации носителей заряда на отдельных молекулах (время локализации $\tau_{loc} = 10^{-12}$ - 10^{-14} с). Это вызывает электронную поляризацию решетки носителем заряда (время поляризации $\tau_{pol} = 10^{-16} – 10^{-15}$ с). Величина времени переноса носителя между соседними локализованными состояниями, т.е. время прыжка $\tau_{hop} = 10^{-12}$ с. В результате $\tau_{hop} > \tau_{loc} > \tau_{pol}$ и перенос носителей описывается некогерентными перескоками между локализованными состояниями. Темп переходов (Γ_{ij}) между двумя прыжковыми центрами с расстоянием r_{ij} и разностью энергий связи электрона $\Delta_{ij}E$ в рамках феноменологической модели прыжковой подвижности может быть описан следующим соотношением:

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_0 \exp[-2\gamma r_{ij} - (\Delta_{ij}E/k_B T)\Theta(\Delta_{ij}E)], \qquad (3.5)$$

где γ – постоянная затухания волновой функции локализованного электрона, которая принимается сферически симметричной; $\Theta(x)$ – единичная ступенчатая функция Хевисайда. При заданном пространственном распределении прыжковых центров и типе распределения энергий связи мы приходим к задаче о случайных блужданиях носителя заряда на пространственной решетке неизоэнергетических центров, известной как задача г-Е-протекания.

Стадию переноса, а также процессы поглощения фотонов молекулами комплексов обычно описывают введением понятия состояния с переносом заряда (СТ-состояний) – возбужденных

нейтральных состояний комплексов (рис.3.4). На рис. 3.4 E_G^{opt} и E_G^{ad} – оптическая и адиабатическая энергетические щели; M_p^+, M_p^- – уровни проводимости молекулярных поляронов; S_1 и T_1 – синглетное и триплетное состояния молекулы; r_{t1} и r_{t2} – радиусы термализации двух возможных состояний релаксировавших связанных пар зарядов (СР) с энергиями E_{CP} и U_{CP}; $E_{CT}^{(1)}$ и $E_{CT}^{(2)}$ – энергии СТ-состояний, r_C – кулоновский радиус связанной пары, f_d – вероятность диссоциации. В СТ-состояниях, в отличие от экситонов, где электрон и дырка локализованы на одной молекуле с не зависящим от времени расстоянием между ними, возбужденный электрон переходит на ближайшую или следующую за ней молекулу, но остается кулоновски связанным со своей дыркой. Энергии $E_{CT}^{(i)}$ и E_{CP} этих непроводящих ионных состояний лежат ниже зоны проводимости (рис.3.4). При поглощении фотона молекулой твердого тела происходит или автоионизация (франк-кондоновский переход из основного состояния в одно из возбужденных), или прямое возбуждение СТ-состояния [38 - 40] с последующим образованием состояния кулоновски связанной пары (так называемое CP (charge pair)-состояние), в результате чего и могут возникать свободные носители заряда (рис.3.4).

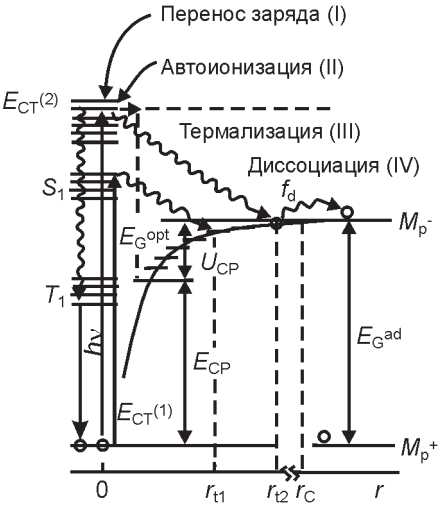


Рис.3.4. Энергетические диаграммы основных стадий процесса фотогенерации в молекулярных кристаллах типа полиаценовых.

Таким образом, особенности молекулярных сред связаны со слабым межмолекулярным взаимодействием в них, приводящим, во-первых, к молекулярному характеру поглощения света и последующей фотогенерации носителей заряда через состояние кулоновски связанной пары с квантовым выходом менее 1 и, во-вторых, к локализации носителей заряда и их низкой, по

сравнению с полупроводниками, подвижности. В полупроводниковых материалах подвижность носителей μ не менее 1 см^2/(В·с). Слабое межмолекулярное взаимодействие и сильная локализация носителей заряда на отдельных молекулах в молекулярном твердом теле обусловливают процесс фотогенерации носителей заряда через состояние кулоновски связанной пары, образовавшейся в результате молекулярного поглощения фотона с возможным прямым возбуждением СТ-состояний.

Органические полупроводники характеризуются слабыми межмолекулярными взаимодействиями типа Ван-дер-Ваальса, и, например, в случае молекулярного кристалла фотон поглощается отдельной молекулой (рис.3.5), а не кристаллом. При этом может происходить электронный переход между соответствующими энергетическими уровнями молекулы с образованием не свободных носителей заряда, а нейтральных молекулярных возбуждений, способных перемещаться по кристаллу. Такие возбуждения называют молекулярным экситоном или экситоном Френкеля [37 - 40]. Экситон Френкеля рассматривается как сильно связанная система возбужденного состояния отдельной молекулы. С другой стороны известна модель экситонов Ванье-Мотта – слабосвязанной электронно-дырочной пары с малой величиной кулоновского взаимодействия.

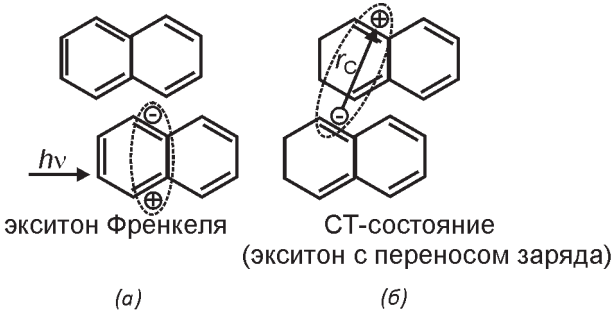


Рис.3.5. Схематическое изображение экситона Френкеля (а) и СТ-состояния (б), возникающихв органическом полупроводнике при фото-возбуждении.

Кроме нейтральных экситонов Френкеля, когда электрон и дырка находятся на одной и той же молекуле, существуют возбужденные состояния, в которых электрон переходит на другую, как правило, на соседнюю или следующую за ней, молекулу, но остается связанным с дыркой кулоновским полем взаимодействия

(рис.3.5). Такие электронно-дырочные пары называют состояниями или экситонами с переносом заряда (CT- состояния – charge transfer states). CT-состояния не являются аналогами экситонов Ванье-Мотта, поскольку электрон и дырка в CT-состоянии локализованы на определенных молекулах и могут образовывать ионные состояния. Считается, что CT-состояния формируются при расстояниях между электроном и дыркой, меньших критического расстояния кулоновского захвата: $r_C = e^2/\varepsilon k_B T$ (рис.3.4). Электрон и дырка в CT-состоянии мигрируют некогерентно, перескакивая с молекулы на молекулу и изменяя расстояние друг относительно друга (модель Онзагера) [2, 20, 21].

Фотогенерация носителей заряда в средах со слабым межмолекулярным взаимодействием происходит через состояние кулоновски связанной пары носителей противоположного знака. Процесс разделения такой пары зарядов во внешнем электрическом поле E включает две стадии: стадию термализации связанного в пару носителя заряда и стадию термополевой диссоциации связанной пары зарядов. На первой, доонзагеровской, стадии связанный носитель заряда (электрон) теряет избыток кинетической энергии, полученной от фотона, и приходит в равновесие с фононами на некотором расстоянии между зарядами, называемом радиусом термализации r_t. Эта стадия характеризуется квантовым выходом образования связанных пар η_0. Стадия термополевой диссоциации заключается в облегченном внешним электрическим полем разделении термализованных связанных пар за счет взаимодействия с фононами и описывается вероятностью диссоциации $f_d(r_t, \theta, E)$. В этом случае

$$\eta = \eta_0 \cdot f_d(r_t, \theta, E) \cdot g(r, \theta) \cdot dr^3 , \qquad (3.6)$$

где $g(r, \theta)$ – функция распределения пар по величине радиусов r и их ориентации относительно направления поля E, θ – угол между векторами **r** и **E**. При $r_t < 10$ нм $g(r, \theta) = \delta(r - r_t)$ и выражение (3.6) преобразовывается в выражение

$$\eta = \eta_0 \cdot f_d(r_t, E). \qquad (3.7)$$

Поскольку на второй стадии процесс разделения пары носителей в поле E носит диффузионно-дрейфовый характер, в

общем случае он может быть описан трехмерным уравнением Смолуховского. Оно позволяет определить пространственно-временную плотность вероятности, равную вероятности взаимной термополевой диссоциации кулоновски связанных зарядов $f_d(r_t, E)$ с не зависящей от времени постоянной микроскопической подвижностью.

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

$$f_d = (1 - k_B T/eE_f r_t) \sum_j (eE_f r_C/k_B T) \cdot I_j(e^2/\varepsilon r_t k_B T), \qquad (3.8)$$

где $I_j(x) = I_{j-1}(x) - x_j/j \exp(x)$, $j > 1$, $I_0(x) = 1 - \exp(-x)$.

При постоянных E и T выражение (3.8) можно привести к виду:

$$f_d(r_t, E) \sim \exp(1 - \exp(r_t/r_c)). \qquad (3.9)$$

Для устранения ограничений классической модели Онзагера предложен ряд ее модификаций: 1) одномерная модель [41] для описания процессов в линейных системах, 2) „баллистическая" модель [42], учитывающая дрейф связанного носителя в процессе термализации (при $r_t > 5$ нм), 3) модель нестационарной фотогенерации, описывающая кинетику вероятности $f_d(r_t, E)$ при временах $t < 10^{-8}$ с, 4) модель Мозумдера [43, 44], дающая зависимость $f_d(r_t, E)$ от концентрации связанных пар, 5) модель „оптических переходов" Бэсслера [28, 36].

Для анизотропных сред предложены более общие, чем онзагеровская, модели Шера-Раковского [45], Риеса [46], исходящие из прыжкового характера разделения носителей заряда в паре и оперирующие рассчитанными методами Монте-Карло вероятностями этого процесса. Эти модели позволяют определить области применимости изотропной модели Онзагера и показывают, что последняя справедлива при $r_t > 1$ нм и $T > 200$ K.

Вероятность $f_d(E)$ может быть вычислена и по модели Пула-Френкеля, описывающей вероятность освобождения из кулоновского центра подвижного носителя заряда (с подвижностью более 1см^2/(В·с)) в предположении, что внешнее электрическое поле E влияет на энергию активации этого процесса и понижает высоту преодолеваемого барьера на величину ~ $E^{1/2}$. Однако данная модель и ее модификации требуют применимости зонной модели, что невозможно для молекулярных полупроводников.

Следует отметить, что из рассмотренных выше математических моделей, описывающих процесс фотогенерации через состояние кулоновски связанной пары, модель Онзагера наиболее верно отражает физику процесса для термализованных пар. Однако, поскольку она не описывает начальную (доонзагеровскую) стадию процесса, то не позволяет учесть наличие фотовозбуждения и влияние Д-А взаимодействия на стадии термализации и найти зависимости η от энергии фотонов и структуры молекул центра фотогенерации. Конкретные физические модели фотогенерации различаются процессами, приводящими к разделению пар на расстояние r_t. В различных прыжковых моделях такой процесс – это прыжок носителя с возбужденной молекулы комплекса на соседнее промежуточное состояние. В диссоциационно-прыжковой модели – это прыжки по локализованным состояниям с диссоциацией по модели Пула-Френкеля. Диссоциационные модели онзагеровской фотогенерации различаются преддиссоционными стадиями в зависимости от структуры среды, т.е. характером релаксации энергии после фотовозбуждения.

Для кристаллов полиаценов в припороговой области поглощения с ростом числа ароматических колец η возрастает от 10^{-3} до 0.5. Процесс фотогенерации в молекулярных кристаллах происходит через СТ-состояния, которые образуются при поглощении фотона (рис.3.4, переход (I)) за счет избыточной колебательной энергии, составляющей величину порядка 0.3 – 0.4 эВ. Эта энергия теряется (рис.3.4, переход (III)) на взаимодействие с фононами решетки за 80 – 100 столкновений на расстоянии r_t ~ 6 – 10 нм. Этот процесс не зависит от напряженности поля E. Образовавшееся в результате состояние связанной пары с радиусом r_t (так называемое СР-состояние), поглотив дополнительную энергию из окружения,

может образовать свободные носители заряда (рис.3.4, переход (IV)). В рассмотренной модели η и r_t зависят от энергии фотона [17, 43]. При больших энергиях может происходить процесс автоионизации (II). Однако для широко известного поли-N-винилкарбазола (ПВК), например [21, 47], показано, что в области полос синглетного поглощения квантовый выход фотогенерации η ступенчато возрастает с ростом энергии излучения $h\nu$, но в каждой полосе η и r_t постоянны.

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

$$\eta(h\nu,\ T,\ E) \sim A(E,\ T)(h\nu - E_G^{ad})^{2/5}, \qquad (3.10)$$

где $A(E, T)$ – функция температуры T и напряженности электрического поля E. Разность величин E_G^{ad} и E_G^{opt}, определяемых интервалами энергий между уровнями проводимости возбужденных релаксированных (так называемых CP (charge pair)) и нерелаксированных (CT (charge transfer)) состояний, находится в диапазоне 0.1 – 0.25 эВ и равна энергии образования молекулярного полярона E_p, участвующего в процессе фотогенерации носителей заряда через CP-состояния (рис.3.4). В молекулярных средах этот процесс многоступенчатый и описывается так называемой автоионизационной моделью собственной фотогенерации. Согласно этой модели, образование CP-состояний, в результате термополевой диссоциации которых создаются свободные носители, происходит в несколько промежуточных стадий (рис.3.4): 1) фотогенерация нейтрального экситонного состояния (образования CT-состояний) (стадия (I)), 2) автоионизация экситонного состояния, в результате чего образуются положительный ион и квазисвободный электрон (стадия (II)), 3) термализация „горячего“ электрона вследствие неупругого рассеяния на колебаниях решетки, которое приводит к образованию термализованного CP-состояния (стадия (III)). На окончательной стадии это состояние в результате термической диссоциации (стадия (IV)) под действием кулоновского и внешнего полей по теории Онзагера приводит к образованию

свободных носителей заряда. Они становятся свободными на расстоянии кулоновского радиуса $r_C \approx 15 – 20$ нм [19], определяемого равенством кулоновской и тепловой энергий.

Для молекулярных сред на основе донорно-акцепторных комплексов, помимо прыжковой и диссоциационно-прыжковой моделей, могут быть выделены эксиплексная модель при структурно-химической сенсибилизации фотоэффекта и ион-радикальная модель [12, 48, 49] при спектральной сенсибилизации красителями. Согласно эксиплексной модели фотогенерация происходит в результате термополевой диссоциации нерелаксированного состояния эксиплекса (кривая III на рис.3.4), образовавшегося при поглощении фотона молекулой донора или акцепторной молекулой, представляющими собой внутримолекулярные КПЗ (кривая II). Затем происходит термализация электрона. В данной модели радиус $r_t = 2 – 3$ нм и может не зависеть от E и $h\nu$ в полосе поглощения вследствие быстрой внутримолекулярной релаксации (переход 3’) поглотившей фотон молекулы. При спектральной сенсибилизации фотоэффекта процесс фотогенерации осуществляется из состояний связанной ион-радикальной пары ^{1,3}[IRP], которая, в частности, может возникать и из эксиплексного состояния молекулы, поглотившей фотон, и молекулы из зоны транспорта. Состояние ^{1,3}[IRP] диссоциирует на свободные носители и, кроме того, в результате синглет-триплетной конверсии с константой k_{st}, зависящей от напряженности магнитного поля, может переходить в состояние ^{3,1}[IRP] [50 - 55].

Одним из очень перспективных в плане практических применений представляются ППК, сенсибилизированные органическими, в частности, полиметиновыми и мероцианиновыми красителями, класс которых весьма обширен, а структура легко варьируема. Эти красители используются в качестве сенсибилизаторов фотопроводимости фотопроводящих полимеров благодаря своей способности эффективно трансформировать световую энергию, интенсивным полосам поглощения в широком спектральном диапазоне, возможности гибкого варьирования в чрезвычайно широких пределах их спектральных и других фотофизических свойств при изменении химической структуры. Они являются удобными для моделирования зависимостей фотоэлектрических свойств ППК от молекулярной структуры. Эти красители могут быть использованы

в средах для электролюминесцентых устройств, фотоэлектрических преобразователей, записи голограмм [56 - 58].

Для широко применяемых информационных сред на основе различных карбазолилсодержащих полимеров и олигомеров, таких, например, как олиго-N-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК), получены высокие значения фотопроводимости. Поэтому ввиду перспективности таких систем важно рассмотреть особенности процессов фотогенерации в ППК на основе полимеров и олигомеров типа карбазолилсодержащих, допированных органическими красителями в качестве сенсибилизаторов фотопроводимости. Линейность графиков зависимостей величин фототока от напряженности электрического поля в координатах $\lg j_{ph}$ от $E^{1/2}$, близость значения коэффициента β в (3.3) к теоретическому значению постоянной Пула-Френкеля, возможность использования выражения (3.3) при описании зависимостей j_{PH} от E для многих из таких систем позволяют для этих ППК использовать ранее разработанные модели фотогенерации и транспорта носителей заряда в пленках карбазолилсодержащих полимеров [3, 21, 24]. Согласно этим модельным представлениям фотогенерация зарядов из центров фотогенерации, которыми являются молекулы допантов (красителей и родственных соединений), протекает в две стадии. На первой стадии фотогенерации после поглощения молекулой красителя или подобного сенсибилизатора кванта света образуется связанная ЭДП. В состав ЭДП входят дырка, которой соответствует катион-радикал ($Cz^{\cdot+}$) карбазолильного фрагмента (Cz) полимера, и электрон, оставшийся в молекуле сенсибилизатора после ухода дырки. Упрощенно формы невозбужденных молекул исследуемых сенсибилизаторов и молекул сенсибилизаторов, захвативших электрон с карбазолильного звена, можно представить как Dye и $Dye^{\cdot-}$. Это позволяет представить процесс образования ЭДП в пленках карбазолилсодержащих полимеров с красителями или родственными им соединениями-сенсибилизаторами соответствующими реакциями с переносом электрона:

$$Cz + Dye \rightarrow Cz^{\cdot+} + Dye^{\cdot-} \qquad (3.11)$$

На второй стадии фотогенерации дырка с карбазолильного звена полимера $Cz^{\cdot+}$ либо рекомбинирует с электроном в той же молекуле красителя, в которой она родилась (геминальная

рекомбинация по схеме (3.12)), либо удаляется от электрона посредством переходов между соседними Cz (диссоциация ЭДП по схеме (3.13)):

$$\begin{gathered} Cz + ...+ Cz + Cz^{\cdot+} + Dye^{\cdot-} \rightarrow \\ Cz + ...+ Cz + Cz + Dye + h\nu_{г} \quad \text{(или тепло)}, \end{gathered} \tag{3.12}$$

$$\begin{gathered} Cz + ...+ Cz + Cz^{\cdot+} + Dye^{\cdot-} \rightarrow \\ Cz + ...+ Cz^{\cdot+} + Cz + Dye^{\cdot-} \rightarrow Cz^{\cdot+} +...+ Cz + Cz + Dye^{\cdot-} \end{gathered} \tag{3.13}$$

При рекомбинации зарядов по схеме (3.12) валентный электрон с радикальной формы красителя или другого сенсибилизатора $Dye^{\cdot-}$ переходит на $Cz^{\cdot+}$ и после релаксации возбужденного состояния с излучательным выделением энергии $h\nu_{г}$ или безызлучательным выделением тепла эта молекула красителя вновь может поглотить квант света и участвовать в фотогенерации ЭДП. В результате диссоциации ЭДП по схеме (3.13) ослабляется электростатическое взаимодействие дырки с электроном, локализованным в $Dye^{\cdot-}$. Вероятность диссоциации ЭДП увеличивается с ростом *E* и *T* в соответствии с (3.3).

Если учесть конечность отрезка времени между моментом поглощения кванта света в центре поглощения и моментом образования ЭДП, то можно предположить, что между этими двумя моментами времени должно существовать некоторое состояние, в состав которого входит возбужденная светом молекула и по крайней мере одна невозбужденная молекула из зоны транспорта, на которую будет осуществлен перенос заряда. Такие короткоживущие состояния, которые иногда удается проследить их на уровне отдельных молекул, исследуются с использованием различных методик, включая оптическое детектирование и туннельную спектроскопию [59 - 75].

К промежуточному состоянию между актом поглощения света и образованием ЭДП можно отнести эксиплексное состояние [76]. Эксиплексы считаются метастабильными центрами фотогенерации носителей заряда. Фотогенерация носителей зарядов через образование эксиплексных состояний исследована и в пленках ПЭПК на примере красителя Родамин 6Ж (Р6Ж). Такое состояние детектируется по спектру поглощения эксиплекса и по наведенной фотопроводимости пленок ПЭПК с Р6Ж в области

поглощения эксиплекса на краю полосы поглощения Р6Ж вблизи λ = 590 нм. При комнатной температуре оно сохраняется более одной секунды после прекращения облучения пленок светом из области поглощения Р6Ж вблизи λ = 540 нм [77, 78]. Отметим, что эксиплексы образуются при возбуждении молекул красителя и возникновении между ними и карбазольными фрагментами ПЭПК специфических КПЗ. Их образование подтверждается появлением новой полосы флуоресценции с максимумом на длине волны λ = 590 нм, возникающей при аннигиляции эксиплексов и отсутствующей в спектрах других полимерных пленок с Р6Ж, где эксиплексы не образуются. Так как основное эксиплексное состояние подобно состоянию КПЗ, то для образования свободных носителей заряда необходим переход эксиплекса из основного состояния в возбужденное при поглощении кванта света из области поглощения эксиплекса. При этом осуществляется полный переход электрона с донора на акцептор и далее возможно образование ЭДП, термическая диссоциация которой во внешнем электрическом поле приведет к образованию свободных носителей. Следовательно, фотогенерация свободных носителей тока происходит по двухквантовому механизму, что и проявляется в пленках ПЭПК с Р6Ж в усилении их фотопроводимости при дополнительном облучении светом из области поглощения эксиплексов. Однако, время жизни эксиплексного состояния, из которого происходит фотогенерация носителей тока, более чем на 6 порядков превосходит то, которое было оценено в [79] по затуханию флуоресценции Р6Ж в 2,5-бис-(р-диэтиламинофенил)-1,3,4-оксидиазоле, где также предполагается образование эксиплексов и свободных носителей заряда в результате диссоциации ЭДП. Такое громадное различие времен жизни эксиплексных состояний связано, очевидно, с различием спиновых состояний фотогенерированных эксиплексов и ЭДП в различных полимерных матрицах, а именно с тем, что в пленках ПЭПК с Р6Ж как центры фотогенерации носителей тока образуются в основном триплетные эксиплексы. Они детектируются по фотоиндуцируемому сигналу ЭПР облучаемых пленок, в состав которых входит катион-радикал карбазола $Cz^{\cdot+}$ [78]. При этом отметим, что кинетика релаксации триплетного эксиплексного состояния соответствует простой экспоненциально спадающей зависимости и подтверждает двухмолекулярный состав эксиплексного состояния.

Однако следует отметить, что для пленок ПЭПК с Р6Ж, как и для других ППК, в видимой области света характерна не квадратичная, а линейная зависимость j_{ph} от интенсивности поглощенного света. Это означает, что эксиплексный механизм образования свободных носителей заряда не является основным, а ЭДП образуются в результате возбуждения центра фотогенерации, релаксации центра фотогенерации в нижнее возбужденное состояние, ионизации центра фотогенерации из нижнего возбужденного состояния в результате межмолекулярного электронного перехода. В этой схеме вероятность $Ф_0$ фотогенерации ЭДП, образование синглетного или триплетного спиновых состояний носителей заряда в ЭДП определяется соотношением вероятностей излучательного и безизлучательного каналов релаксации возбужденного состояния (внутримолекулярной конверсии и интерконверсии) центра фотогенерации, изменением спинового состояния пары зарядов за время после ионизации центра фотогенерации до начала диссоциации ЭДП [80 - 84]. Поэтому более подробно остановимся на процессах, происходящих внутри центра фотогенерации перед его ионизацией с образованием ЭДП.

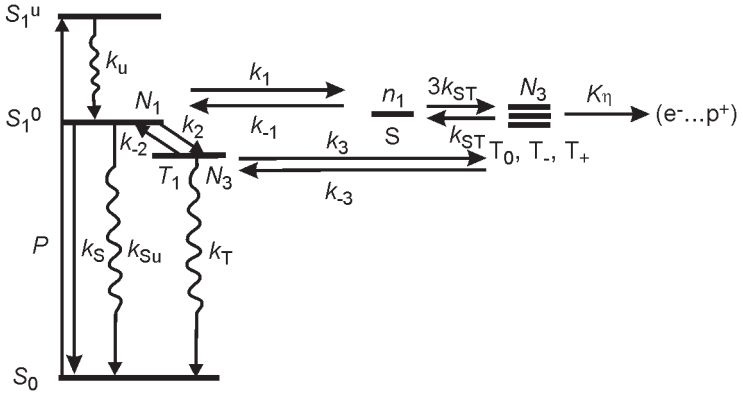


Рис.3.6. Схема процессов фотогенерации, рекомбинации и диссоциациации зарядов в ЭДП.

Часто [3, 85 - 89] в молекулах органических красителей и родственных им соединений 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_1^0 и S_0 – безызлучательными. Для пояснения взаимозависимости процессов конверсии и фотогенерации воспользуемся схемой на рис. 3.6.

На рис.3.6 *P* – эффективность фотовозбуждения молекул из основного синглетного состояния (S^0) в возбужденное нерелаксированное синглетное (S_1^u) состояние центра фотогенерации; N_1, N_3 – концентрации молекул центра фотогенерации соответственно в нижних релаксированных синглетном (S_1^0) и триплетном (T_1^0) возбужденных состояниях; n_1, n_3 – концентрации ЭДП соответственно в синглетном (S) и трех триплетных состояниях (T_0, T_-, T_+) [3, 90, 91]; k_u – константа скорости внутренней конверсии S_1^u-S_0; k_{Su} и k_S – константы скорости безизлучательного и излучательного перехода S_1^0-S_0; k_T – константа скорости перехода T_1-S_0; k_2, k_{-2} – константы скорости внутримолекулярной интерконверсии S_1-T_1 и T_1-S_1; k_1, k_{-1} - константы скорости образования и рекомбинации синглетных ЭДП; k_3, k_{-3} – константы скорости образования и рекомбинации триплетных ЭДП; k_{ST} – константа скорости спиновой конверсии ЭДП; k_η – константа скорости диссоциации ЭДП на свободные электрон (e^-) и дырку (p^+). В ряде случаев этой схемы достаточно для описания экспериментально наблюдаемых зависимостей Φ_0 и η от структуры и концентрации молекул центров фотогенерации и образующих соответствующие зоны транспорта носителей, а также от *E*, *T*, λ.

Из схемы на рис.3.6 следует, что при обычном соотношении $k_{-1} > k_{-3}$, квантовый выход фотогенерации носителей заряда увеличивается при увеличении доли триплетных по отношению к доли синглетных ЭДП. Для этого желательно выполнение условий:

$$k_2 > k_{-2};\ k_1 > k_S;\ k_3 > k_T;\ k_\eta > k_{-1}, k_{-3}. \qquad (3.14)$$

Условие (3.14) выполняется: при увеличении структурной жесткости молекул [86]; в физических димерах и агрегатах красителей [87, 88], когда есть достаточно сильное перекрытие S- и T-состояний [89 - 92]; при использовании магнито-активных ионов ионных красителей [93, 94], когда неокрашенный противоион влияет на S-T-конверсию ЭДП. Кроме того, следует отметить, что в сильных электрических полях не исключена возможность термополевой ионизации центров

фотогенерации из возбужденных состояний с малым временем жизни, когда возрастают k_1 и Φ_0. Так, например, в ППК на основе ПЭПК с СВПЗ рост фотопроводимости в сильных электрических полях коррелирует с тушащим действием поля на интенсивность фотолюминесценции, причем тушение фотолюминесценции не зависит от температуры в диапазоне $77 < T < 230$ К и имеет энергию активации ~ 0.1 эВ для $T > 280$ К [94]. Действие внешнего электрического поля здесь сводится не только к понижению и увеличению прозрачности потенциального барьера для выхода носителя из центра фотогенерации, но и способствует перераспределению электронной плотности внутри молекул в направлении этого барьера и индуцирует электрический заряд противоположного знака в молекуле, на которую происходит электронный переход. Отметим также, что вероятность диссоциации ЭДП увеличивается не только при возрастании времени жизни ЭДП, но и при увеличении k_η. Последнее достигается в соответствии с (3.3) при увеличении E и T, а также путем увеличения концентраций N_a и N_d с сильной делокализацией соответствующих граничных молекулярных орбиталей. Эффект здесь не только в том, что при таких условиях облегчаются межмолекулярные электронные переходы, но и в том, что, во-первых, из центра фотогенерации, который является и центром рекомбинации, уходят носители обоих знаков и вероятность их геминальной рекомбинации резко снижается, но и, во-вторых, с увеличением делокализации электрических зарядов в ЭДП уменьшается энергия электростатического взаимодействия между ними и, как следствие, уменьшается W_{0ph} в (3.3). Вот почему, по-видимому, достигается высокая фотопроводимость ППК с разветвленными полимерами или мономерами на основе порфиринов и фуллеренов, когда к минимуму сведены и стерические факторы, затрудняющие межмолекулярный перенос электрона.

Для достижения высокой фотопроводимости ППК следует добиваться максимального пространственного разделения носителей заряда в ЭДП и их триплетного спинового состояния, что уменьшает вероятность рекомбинации. Рекомбинация есть конкурирующий процесс по отношению к образованию свободных носителей заряда. Определяющим здесь можно считать наличие или отсутствие потенциального барьера для перехода носителя заряда из молекулы, входящей в состав зоны транспорта (рис.3.1), в центр рекомбинации,

который в случае геминальной рекомбинации являлся и центром фотогенерации. Конкретные примеры фотопроводящих ППК и их применение в информационных средах представлены в последующих главах.

Литература к главе 3

1. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах // М., Мир, 1974.
2. Borsenberger P., Weiss D. Photoreceptors for xerography // New York, Basel-Hong Kong, Marcel Dekker, 1998.
3. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей // Киев, Наукова думка, 2005.
4. Borsenberger P, Contois L., Hoesterey, D. Hole photogeneration in binary solid solutions of triphenylamine and bisphenol-A-polycarbonate // J. Chem. Phys.- 1978.- V.68, N2.- P.637.
5. Balzani V. (Ed.). Electron Transfer in Chemistry (in 5 vol.) // Weinheim - New York - Chichester - Brisbane - Singapore – Toronto, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001.
6. Baranovski S. (Ed.). Charge transport in disordered solids with applications in electronics // Marburg, John Wiley & Sons Ltd, 2006.
7. Bässler H., Schonhern G., Abkowitz M., Pai D. Hopping transport in hrototypical organic glasses // Phys. Rev., B.- 1982.- V.26, N.6.- P. 3105.
8. Bässler, H. Charge transport in disordered Organic photoconductors a Monte Carlo simulation study // Phys. Stat. Solidi, B.- 1993.- V.175, N1.- P.15.
9. Blythe A., Bloor D. Electrical properties of polymers (second edition) // Cambridge – New York – Melbourne – Madrid – Cape Town – Singapore – San Paolo, Cambridge University Press, 2005.
10. Gill D. Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-N-vinylcarbazole // J. Appl. Phys.- 1972.- V.43, N12.- P.5033.
11. Орешкин П.Г. Физика полупроводников и диэлектриков // М, Высшая школа, 1977.
12. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей // Киев, Наукова думка, 1994.

13. Современные проблемы квантовой химии. Строение и свойства молекул, под ред. М. Г. Веселова // Л., 1986.
14. Ванников А.В., Гришина А.Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов // М, Наука, 1984.
15. Фрейманис Я.Ф. Органические соединения с внутримолекулярным переносом заряда // Рига, Зинатне, 1985.
16. Bounds P., Siebrand W., Eisensttin I., Munn R., Petelenz P. Calculation and spectroscopic assignment of charge-transfer states in solid anthracene, tetracene and pentacene // Chem. Phys.- 1985.- V.95.- P.197.
17. Александрова Е.Л. Светочувствительные полимерные полупроводники // Физика и техника полупроводников.- 2004. – Т.38, Т.- С.1153.
18. Archipov V., Kolesnikov V., Rudenko A. Dispersive transport of charge carriers in polycrystalline pentacene layers // J. Phys. D.: Appl. Phys.- 1984.- V.17, N6.- P.1241.
19. Nalwa H.S. Handbook of organic conductive molecules and polymers // New York, Wiley, 1997.
20. Onsager L. Initial recombination of ions // Phys. Rev.- 1938.- V.54, N8.- P.554.
21. Pope M., Swenberg C.E. Electronic processes in organic crystals // Oxford, Clarendon Press, 1982.
22. Borsenberger P., Weiss D. Organic photoreceptors for imaging systems. Optical Engineering, V.39 // New York, Marcel Dekker, 1993.
23. Skryshevskii Yu., Kadashchuk A., Ostapenko N. Structural defects in carbazolyl-containing polymers with polymethine dye impurities // Phys. Solid State.- 2000.- V.42, N8.- P.1548.
24. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников // Киев, Лыбидь, 1984.
25. Hertel D., Bassler H., Scherf U., Horhold H. Charge carrier transport in conjugated polymers // J. Chem. Phys.- 1999.- V.110, N18.- P.9214.
26. Brutting W. (Ed.). Physics of organic semiconductors // Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
27. Farges. J. (Ed.). Organic conductors: fundamentals and applications // New York, Marcel Dekker, 1994.
28. Pope M., Swenberg C. Electronic processes in organic crystals and polymers // Oxford, Oxford University Press, 1999.

29. Franky So. (Ed.). Organic electronics: materials, processing, devices and applications // Boca Raton - London - New York, CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, 2010.
30. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А. Влияние электрического поля на оптическое поглощение аморфных молекулярных полупроводников, допированных полиметиновыми красителями // ФТТ.- 2001.- Т.43, №8.- С.1369.
31. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А. Закономерности и природа изменения во внешнем постоянном электрическом поле спектров оптического поглощения полиметиновых красителей в полимерных матрицах // Оптика и спектроскопия.- 2001.- Т.91, №4.- С.604.
32. Davidenko N.A., Chuprin N.G., Zabolotny M.A., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. Effect of constant electric field on electronic absorption spectra of dye-doped amorphous polymer films // Semiconductor Physics. Quantum Electronics & Optoelectronics.- 2003.- V.6, N2.- P.217.
33. Давиденко Н.А., Заболотный М.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г., Боролина Н.П. Влияние электрического поля на фотопроводимость и спектры электронного поглощения центров фотогенерации аморфных молекулярных полупроводников // Химия высоких энергий.- 2004.- Т.38, №1.- С.16.
34. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Кулинич А.В., Меленевский Д.А. Влияние знака сольватохромии мероцианинов на их фотоэлектрические свойства в полимерных пленках // Журнал прикладной спектроскопии.- 2004.- Т.71, №5.- С.590.
35. Davidenko N.A., Zabolotny M.A., Ishchenko A.A. Electronic absorption spectra of symmetric cationic dye in constant electric field // Spectrochimica Acta. Part A.- 2005.- V.61.- P.213.
36. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Photoreceptors for xerography // New York, Marcel Dekker, 1998.
37. Frenkel J. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors // Phys. Rev.- 1938.- V.54, N8.- P.647.
38. Agranovich V. Excitations in organic solids // New York, Oxford University Press Inc., 2008.
39. Bounds P, Petelenz P., Siebrand W. Charge-transfer excitons in anthracene crystals. A theoretical investigation of their optical absorption

and thermal dissociation // Chem. Phys.- 1981.- V.61, N3.- P.303.
40. Bounds P., Siebrand W. Charge-transfer excitons in anthracene crystals and their role in optical charge carrier generation // Chem. Phys. Lett.- 1980.- V.75, N.3.- P.414.
41. Noolandy, J. & Hong, K. Theory of photogeneration and fluorescence quenching // J. Chem. Phys.- 1979.- V.70, N7.- P.3230.
42. Franky So. (Ed.). Organic electronics: materials, processing, devices and applications // Boca Raton - London - New York, CRC Press is an imprint of Taylor, Francis Group, 2010.
43. Mozumder A. Effect of external electric field on the yield of free ions. I General results from the Onsager theory // J. Chem. Phys.- 1974.- V.60, N11.- p.4300.
44. Mozumder, A. Effect of an external electric field on the yield of free ions. III. Electron scavenging at small concentrations // J. Chem. Phys.-1974.- V.61, N3- P.780.
45. Scher H., Racovsky S. Theory of geminate recombination on a lattice // J. Chem. Phys.- 1984.- V.81, N4.- P.1994.
46. Ries B., Schönherr G., Bässler H., Silver M. Monte Carlo simulation of the time dependence of geminate recombination // Philos. Mag. Part B.- 1984.- V.49, N1.- P.27.
47. Силиньш Э.А., Курик М.В., Чапек В. Электронные процессы в органических кристаллах // Рига, Зинатне, 1988.
48. Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.К., Тютнев А.П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства // М., Наука, 1982.
49. Wardle B. Principles and Applications of Photochemistry // United Kingdom, John Wiley end Sons, Ltd, 2009.
50. Buchachenko A., Berdinsky V. Spin catalysis of chemical reactions // J. Phys. Chem.- 1996.- V.100, N47.- P.18292.
51. Buchachenko A., Berdinsky V. Spin catalysis: three-spin model // Chem. Phys. Lett.- 1996.- V.242, N1-2.- P.43.
52. Бучаченко А.Л., Бердинский В.Л. Спиновый катализ – новый тип катализа в химии // Успехи химии.- 2004.- Т.73, №11.- С.1123.
53. Давиденко Н.А., Ищенко А.А. Особенности рекомбинации носителей зарядов в аморфных молекулярных полупроводниках, допированных полиметиновыми красителями // ФТТ.- 1998.- Т.40, №4.- С.629.

54. Davidenko N., Kuvshinsky N. Spin-dependent effects in charge carrier photogeneration in amorphous molecular semiconductor with charge transfer-complex centers // J. Chem. Phys.- 1997.- V.106, N15.- P.6507.
55. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K. Cyanines during the 1990s: A review // Chem. Rev.- 2000.- V.100, N6.- P.1973.
56. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Спицына Н.Г., Лобач А.С., Студзинский С.Л., Карапетян А.Н. Сенсибилизация люминесценции и фотопроводимости пленок MEH-PPV органическими красителями // Оптический журнал.- 2007.- Т.74, №10.- С.41.
57. Давиденко Н.А, Ищенко А.А., Коротченков О.А., Мокринская Е.В., Подолян А.А., Студзинский С.Л., Тонкопиева Л.С. Фотоэлектрические свойства пленочных гетероструктур на основе поли-N-эпоксипропилкарбазола и мероцианинового красителя // Письма в ЖТФ.- 2012.- Т.38, №20.- С.30.
58. Davidenko N., Davidenko I., Ishchenko A., Kulinich A., Pavlov V., Studzinsky S., Chuprina N. Reversible holographic recording media based on polymeric composites and their use in energy-saving technologies // Appl. Opt.- 2012,- V.51.- P.C48.
59. Zewail A.H. Femtochemistry: ultrafast dynamics of the chemical bond // Singapor, World Sci., 1994.
60. Sundstrom V. Femtochemistry and femtobiology // Singapor, World Sci., 1998.
61. Григонис Р., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Сируткайтис В. Исследование времени релаксации полиметиновых красителей для пассивной синхронизации мод твердотельных лазеров, генерирующих в области 750-850 нм // Квантовая электроника.- 2001.- Т.37, №11.- С.1027.
62. Багрянская Е.Г., Сагдеев Р.З. Динамическая и стимулированная поляризация ядер в фотохимических радикальных реакциях // Успехи химии.- 2000. – Т.69, №11.- С.1009.
63. Давыдов Е.Я., Воротников А.П., Пустошный В.П., Парийский Г.Б. Применение радикальных клеточных реакций для исследования микроструктуры полимеров и композитов // Успехи химии.- 2000.- 69, №10.- С.981.
64. Бучаченко А.Л., Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А., Шуб Б.Р.

Парамагнитный резонанс и детектирование единичного электронного спина // Успехи химии.- 2001.- Т.70, №7.- С.611.
65. Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А., Шуб Б.Р. Сканирующая туннельная колебательная спектроскопия единичных поверхностных комплексов и детектирование одиночных электронных спинов // Успехи химии.- 2001.- Т.70, №8.- С.715.
66. Бучачено А.Л. Новые горизонты химии: одиночные молекулы // Успехи химии.- 2006.- Т.75, №1.- С.3.
67. Саркисов О.М., Уманский С.Я. Фемтохимия // Успехи химии.- 2001.- Т.70, №6.- С.515.
68. Ермолаев В.Л. Сверхбыстрые безызлучательные переходы между высоковозбужденными состояниями в молекулах органических соединений // Успехи химии.- 2001.- Т.70, №6.- С.539.
69. Бучаченко А.Л. Магнитно-зависимые молекулярные и химические процессы в биохимии, генетике и медицине // Успехи химии.- 2014.- Т.83, №1.- С.1.
70. Кубарев С.И., Пономарев О.А., Шапкарин И.П., Шпачкова А.В. Модель и управление движения радикальных пар в присутствии магнитных кластеров // Актуальные вопросы современной науки.- 2014.- №36.- С.1.
71. Кубарева И.С., Кубарев С.И., Ермакова Е.А., Шапкарин И.П. Управление с помощью спиновых эффектов каналом рекомбинации в геминальных радикальных парах, не содержащих магнитных ядер // Химическая физика.- 2002.- Т.21, № 2.- С.26.
72. Головин Ю.И., Моргунов Р.Б. Новый тип магнитопластических эффектов в линейных аморфных полимерах // ФТТ.- 2001.- Т.43, №5.- С.827.
73. Килин С.Я. Квантовая информация // УФН.- 1999.- Т.169, №5.- С.507.
74. Alfimov M.V., Gromov S.P. Fluorescence properties crown-containing molecules. In Applied Fluorescence in Chemistry, Biology, and Medicine (Eds W.Retting et al.) // Berlin, Springer, 1999.
75. Щелев М.Я. Фемтосекундная фотоэлектроника (прошлое, настоящее, будущее) // УФН.- 2000.- Т.170, №9. - С.1002.
76. Алфимов М.В. Люминесцения органических наноструктур типа “гость–хозяин” // УФН.- 2001. - 171, №10. - С.1072.
77. Kuvshinsky N.G., Komko V.M., Kostjuk S.E. On the influence of elec-

tron localization radius in a charge-transfer complex on photogeneration efficiency of current carriers in carbazole-containing semiconductors // Mol. Phys.- 1991.- V.73, N4.- P.805.
78. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г. Особенности фотогенерации зарядов в аморфных молекулярных полупроводниках, допированных красителем Родамин 6Ж // Химическая физика.- 1998.- Т.17, №2.- С.88.
79. Helmstreit W., Baumann H., Diener G. Precursor of charge carrier photogeneration in a sensitized organic photoconductor studied using fluorescence quenching // J. Photochem. Photobiol., A.- 1990.- V.52, N1.- P.179.
80. Troshin P.A. Research in the Field of Organic Photovoltaics at the Institute for Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences // Organic Photonics and Photovoltaics.- 2015.- V.3,- P.161.
81. Sariciftci N.S. Primary photoexcitations in conjugated polymers: molecular exciton versus semiconductor band model // USN, World Scientific Publ. Co., 1997.
82. Франкевич Е.Л. Особенности импульсной фотопроводимости полупроводниковых полимеров в области времен, соизмеримых с временем жизни нейтральных возбужденных состояний и поляронных пар // Химическая физика.- 1998.- Т.17, №11. - С.57.
83. Крюков А.И., Кучмий С.Я. Основы фотохимии координационных соединений // Киев, Наукова думка, 1990.
84. Коновалова Н.В., Евстегнеева Р.П., Лузгина В.Н. Синтетические молекулярные системы на основе порфиринов как модели для изучения переноса энергии при фотосинтезе // Успехи химии.- 2001. - 70, №11.- С.1059.
85. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных соединений // Л, Наука, 1967.
86. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А., Студзинский С.Л. Влияние структурной жесткости молекул полиметиновых красителей на тушение их фотолюминесценции электрическим полем в пленках поли-N-эпоксипропилкарбазола // Теор. и экспериментальная химия.- 2001.- Т.37, №4.- С.241.
87. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А. Особенности фотогенерации носителей зарядов в плёнках аморфных молекулярных полупроводников, допированных скварилиевым

красителем // Журн. науч. и прикладной фотографии.- 1999.- 44, №2.- С.52.
88. Скрышевский Ю.А., Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кадащук А.К., Остапенко Н.И. Особенности спектрально-люминесцентных свойств скварилиевых красителей в полимерных матрицах // Оптика и спектроскопия.- 2000. - Т.88, №3.- С.399.
89. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М.. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния // Москва, Мир, 1972.
90. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях // Новосибирск, Наука, 1978.
91. Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике // УФН.- 1988.- Т.55, №1.- С.3.
92. Buchachenko A.L., Frankevich E.L. Chemical Generation and Reception of Radio- and Microwaves // New York, VCH Publishers, 1993.
93. Давиденко Н.А., Ищенко А.А. Особенности фотопроводимости и спиновой конверсии электронно-дырочных пар допированных аморфных молекулярных полупроводников в области поглощения красителей // ФТТ.- 1999.- Т.41, №1.- С.44.
94. Davidenko N.A., Ishchenko A.A. Spin conversion and electric field effect on photoluminescence in amorphous molecular semiconductors doped with ionic dyes // Chem. Phys.- 1999.- V.247.- P.237.

Глава 4 Голографические регистрирующие среды

Для практического применения органических фоточувствительных материалов в информационных технологиях представляют интерес реверсивные голографические регистрирующие среды (ГРС). Достоинством этих сред есть возможность их использования как для изобразительной голографии, защиты ценных бумаг, так и в гологрфических методах неразрушающего контроля качества, определения остаточных напряжений. Эти среды обладают фотополупроводниковыми свойствами, которыми можно целенаправленно управлять физико-химическими методами. Ниже рассмотрены примеры таких сред и способы их создания.

4.1. Информационные среды на основе электронодонорных олигомеров

В работе [1] рассмотрены методы создания органических олигомеров с дырочным типом проводимости, предназначенных для практического использования в фотоэлектрических преобразователях солнечной энергии, излучателях света, и в основном – для записи, хранения и обработки оптической информации. Описаны новые карбазолилсодержащие радиальные тетразамещенные силаны и германы.

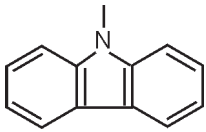
Создание новых материалов, обладающих фотопроводимостью в видимой и ближней ИК областях спектра, является весьма актуальной задачей в прикладном плане. Наряду с неорганическими полупроводниками представляется перспективным использование ППК на основе органических олигомеров [1 - 17]. Для практического применения в качестве элементов устройств используются ППК, которые находятся между электрическими контактами, собирающими или инжектирующими неравновесные носители заряда (Глава 3). При этом ППК должны обладать следующими свойствами: высоким коэффициентом поглощения в области максимума спектра солнечного излучения или используемых искусственных источников света; вы-

соким квантовым выходом фотогенерации носителей заряда; большой подвижностью неравновесных носителей заряда; отсутствием захвата носителей заряда в объеме пленки и вблизи электрических контактов, чтобы избежать его накопления и ограничения тока проводимости; в случае использования в светоизлучающих устройствах – высокой эффективностью бимолекулярной рекомбинации носителей заряда. В общем случае фотопроводимость ППК обеспечивается присутствием в них молекул трех типов: доноров, акцепторов и центров фотогенерации носителей заряда. Поглощение кванта света происходит в центре фотогенерации, что переводит его из основного состояния в возбужденное. Такими центрами могут быть молекулы красителей, органических соединений с внутримолекулярным переносом заряда, межмолекулярные КПЗ [18] (Глава 3). Важнейшим условием для получения эффекта фотопроводимости ППК является транспорт носителей заряда в объеме ППК [17, 18]. Последнее обеспечивается путем увеличения концентрации донорных и/или акцепторных фрагментов в ППК. При этом усиливается перекрытие волновых функций соседних фрагментов и увеличивается вероятность межмолекулярных электронных переходов. Для создания ППК с дырочным типом проводимости используются олигомеры с электронодонорными заместителями. Такими заместителями являются π-сопряженные закрытые системы (конденсированные ароматические циклы), которые способны к отдаче электрона, но не способны захватить электрон из-за положительного значения энергии НСМО.

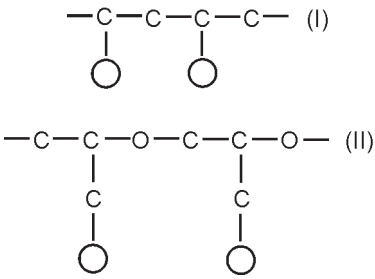
Наибольший опыт создания ППК с дырочным типом проводимости накоплен для информационных сред, электрографических и голографических [18]. Эти ППК апробированы в ГРС для фототермопластического (ФТП) способа записи оптической информации [18, 19]. ГРС по чувствительности должна быть избирательной к определенному спектральному составу, задаваемому рабочей длинной волны используемого лазерного излучения. Достоинством селективной ГРС является то, что во время регистрации голограмм она более защищена от внешней засветки, а значит может быть использована в условиях без специальной защиты оптической схемы от солнечного и другого освещения. ГРС для ФТП способа записи голограмм должны обладать необходимыми

реологическими свойствами, высоким электрическим сопротивлением в темноте, большой фотопроводимостью. В таких ГРС до настоящего времени используются олигомеры или соолигомеры с дырочной проводимостью [20].

Ранее [21] для создания фоточувствительных информационных сред были синтезированы и использованы гетероцепные электронодонорные олигомеры. Это позволило создать фототермопластические регистрирующие среды с оптимальными реологическими свойствами. Отсутствие высокоэластического состояния у олигомеров позволяет практически мгновенно переводить пленку из твердого стеклообразного состояния в жидкое состояние с невысокой вязкостью и наоборот, что позволяет сократить время проявления до микросекунд и работать практически в реальном масштабе времени. При этом пленка должна обладать достаточной эластичностью для использования ее на гибкой подложке. Такая вынужденная эластичность ниже температуры стеклования может быть достигнута только за счет конформационных переходов отдельных звеньев олигомера, содержащих, как правило, донорные многоядерные сопряженные заместители. Наиболее известным среди них является трехъядерный 9-карбазолил:



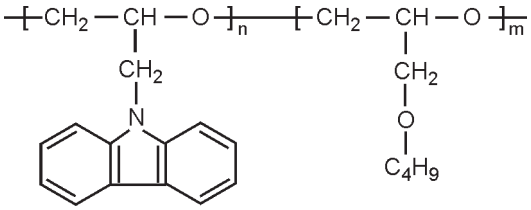
Даже в коротких олигомерных цепях громоздкие ядра заместителей значительно снижают гибкость макромолекулы как целого. В связи с этим важнейшим шагом в создании высокочувствительных фототермопластических информационных сред был переход от винильных мономеров, образующих макромолекулы со структурой I, к эпоксидным (глицидильным) со структурой II.



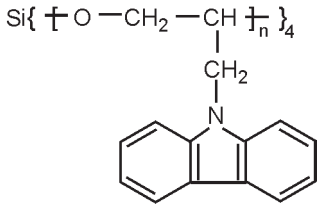
Введение дополнительных атомов кислорода и углерода приводит к удалению друг от друга объемных заместителей и способствует понижению температуры размягчения, вязкости и улучшению пленкообразующих свойств. Хорошо известны фотополупроводниковые среды на основе олигоглицидилкарбазола, например, соолигомер олигоглицидилкарбазола с бутилглицидиловым эфиром (ГКБЭ) [18 - 22], которые используются для регистрации голограмм ФТП способом [18].

Многолетний опыт синтеза олигомеров для электрографии и голографии показал, что для первого процесса главным является фотопроводимость, которая пропорциональна концентрации донорных заместителей в цепи олигомера, а для второго важны такие реологические свойства, как вязкость и температура текучести, которые обратно пропорциональны этой концентрации. Например, в одинаковых условиях сенсибилизации фотопроводимость олигомера винилкарбазола, содержащего более 86 % карбазолильных ядер, в 2 раза выше, а голографическая чувствительность при деформации поверхности в 3 раза ниже, чем у олигоглицидилкарбазола, на 74 % состоящего из карбазолильных заместителей [21].

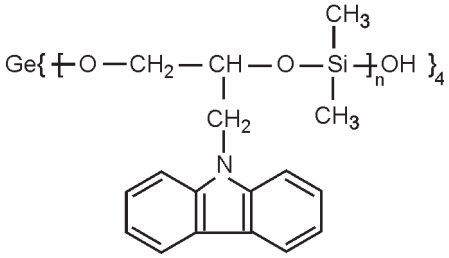
Значительное влияние на реологические свойства полимеров и олигомеров оказывает не только строение цепи макромолекулы, но и ее форма, в частности - разветвленность. Как показали исследования, чувствительность и дифракционная эффективность ГРС значительно увеличивается при переходе от линейных к радиальным олигомерам. В последнее время получены новые олигомеры: радиальный тетразамещенный силан (РТС) и радиальный тетразамещенный герман (РТГ), пленки которых обладают улучшенными реологическими свойствами. В качестве основы ППК использован соолигомер ГКБЭ линейного строения и радиальные олигомеры РТС, РТГ:



ГКБЭ

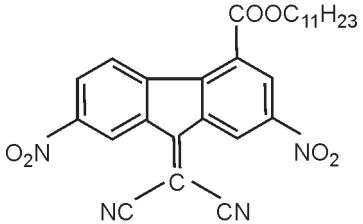


РТС



РТГ

В качестве сенсибилизатора фоточувствительности ГРС был использован акцептор ундециловый эфир 2,7-динитро-9-дицианметиленфлуорен-4-карбоновой кислоты (УД-ДДФК):



УД-ДДФК

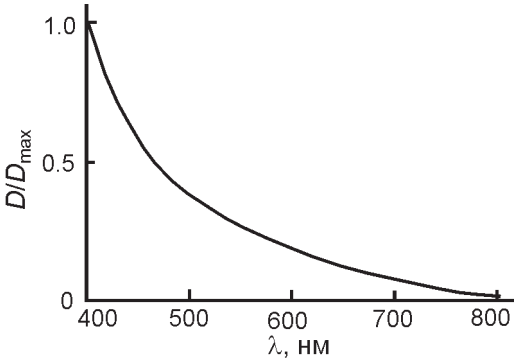


Рис.4.1. Нормированный спектр поглощения ППК на основе ГКБЭ, РТС и РТГ, содержащих 3 мас. % УД-ДДФК.

При контактировании молекул акцептора УД-ДДФК с карбазолильными фрагментами олигомеров в жидких растворах и твердых пленках образуются КПЗ [23], о чем свидетельствует появление новой широкой полосы поглощения, которая отсутствует в электронных спектрах отдельных компонентов ППК. Нормированные спектры оптической плотности *D* пленок ППК на основе ГКБЭ, РТС и РТГ с одинаковой концентрацией УД-ДДФК в видимом диапазоне света практически совпадают (рис.4.1), что свидетельствует об образовании идентичных КПЗ в этих пленках.

Принцип записи голограмм ФТП способом представлен на рис.4.2.

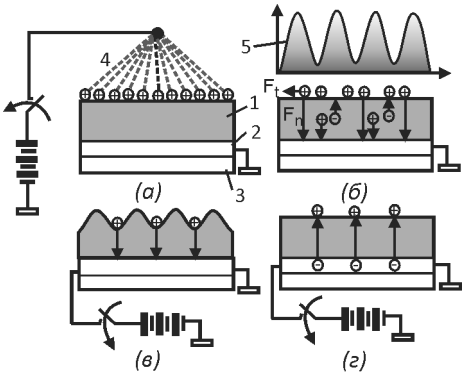


Рис. 4.2. Схема ФТП способа записи голограмм: *а* – зарядка поверхности ППК в коронном разряде; *б* – облучение поверхности ППК пространственно модулированным светом; в – проявление голограммы; г – стирание голограммы. 1 – прозрачная твердая подложка; 2 – прозрачный электропроводящий слой; 3 – ППК; 4 – коронирующий электрод; 5 – интенсивность света *I*, модулированная по координате *X*.

Для применения ФТП способа записи используют ГРС на основе фотопроводящих ППК и электронные устройства управления их работой. ГРС состоит из трех слоев (рис.4.2): нижний слой 1 – стеклянная или лавсановая подложка, средний слой 2 – прозрачная электропроводящая пленка (обычно используются пленки SnO_2:In_2O_3 – ITO), верхний слой 3 – ФПП. Работа ГРС при регистрации голограмм состоит из трех этапов. Перед регистрацией голограмм поверхность ППК заряжают в коронном разряде (рис.4.2, *а*), например положительными ионами. Во время регистрации голограммы (рис.4.2, *б*) электроны, идущие в объеме ППК к поверхности заряженной пленки, нейтрализуют положительные ионы на этой поверхности, и пространственное распределение интенсивности света преобразуется в пространственное распределение плотности поверхностного электрического заряда. При этом возникает пространственное распределение нормальных (F_n) и тангенциальных (F_t) электростатических сил. Для проявления скрытого электростатического изображения голограммы (рис.4.2, *в*) через прозрачную электропроводящую пленку ITO пропускают импульс электрического тока. В результате она нагревается и нагревает

ППК до температур размягчения. В реальных устройствах скорость нагрева достигает 10^{6o}С/с. При этом электростатические силы F_n и F_t деформируют свободную поверхность ППК и скрытое электростатическое изображение преобразуется в геометрический рельеф поверхности пленки (рис.4.2, *в*). После остывания пленки геометрический рельеф сохраняется достаточно долго. В реальных ГРС записанная голограмма может сохраняться десятилетиями при температурах, не превышающих температуру размягчения ППК и не ниже температур механического разрушения (растрескивания). Для того, чтобы стереть голограмму, достаточно через пленку ITO пропустить импульс тока длительностью большей, чем длительность импульса тока проявления голограммы (рис.4.2, *г*). При этом ППК нагревается до температур, выше температуры размягчения и геометрический рельеф исчезает. После остывания ГРС до комнатной температуры ее можно использовать для повторной записи голограммы. Число циклов запись-стирание голограмм может быть несколько сотен или даже тысяч.

Оптимальные условия работы ППК при подготовке к регистрации, во время регистрации, при проявлении и стирании голограмм обеспечивает электронное устройство регистрации голограмм. Это достигается следующим образом.

1. Зарядка поверхности ППК в коронном разряде осуществляется при оптимальном значении тока зарядки до максимально возможного значения потенциала зарядки. При этом не должно происходить разрушение поверхности ППК и отсутствовать локальные пробои.

2. Регистрация голограммы и формирование скрытого электростатического изображения голограммы происходит в течении времени, которое определяется голографической чувствительностью ГРС и интенсивностью света опорного луча.

3. Проявление скрытого электростатического изображения осуществляется при оптимальной скорости нарастания температуры, для которой за время проявления не успевают развиться хаотические “морозные” деформации, являющиеся основным источником шума в голографическом изображении, и достигается максимально возможная полоса пространственных частот передаточной характеристики. Оптимальная скорость нарастания температуры реализуется за счет

того, что импульсный нагрев ППК со скоростью > 10^{5}°С/с происходит от оптимального постоянного значения начальной температуры до наперед заданного значения дифракционной эффективности, измеряемой в первом порядке дифракции. Это определяется универсальностью голографической регистрирующей системы, не зависящей от оптической схемы формирования голограмм. Такой процесс может быть реализован с помощью электрической схемы установки оптимальной начальной температуры ГРС, электрической схемы проявления скрытого электростатического изображения, оптоэлектрической схемы ограничения процесса проявления при достижении заданного значения дифракционной эффективности.

4. Стирание проявленного изображения голограммы осуществляется для повторного использования ГРС. На этапе стирания голограммы длительность импульса тока больше длительности импульса проявления голограммы, что обеспечивает нагрев ППК до более высокой температуры и приводит к выравниванию поверхности ППК.

Таким образом, ГРС и электронный блок управления представляют собой единую систему, каждый элемент которой функционирует с учетом особенностей другого.

В описанных ниже экспериментах для записи голограмм ФТП способом ГРС готовили так же, как в [15, 20], в виде тонкой ППК, нанесенной на прозрачный электропроводящий подслой ITO с сопротивлением 20 Ом/квадрат. Соотношение компонентов ППК составляло: олигомер – 97 мас. % УД-ДДФК – 3 мас. %. Толщина *L* ППК выбиралась 1.1 – 1.2 мкм, что является оптимальным в ГРС [24].

В работе [25] проведены сравнительные испытания ГРС с ППК на основе РТС, РТГ и ГКБЭ, в которых в качестве сенсибилизатора использовали УД-ДДФК. Соотношение компонент составляло: олигомер – 97, УД-ДДФК – 3 мас.%. Измерения фототермопластических характеристик ППК проводили способом регистрации голограмм плоского волнового фронта с пространственной частотой 500 мм$^{-1}$, длиной волны света использованного полупроводникового лазера 650 нм, соотношением интенсивности света в опорном и объектном лучах 1:1 для разных экспозиций. Во время процесса проявления непрерывно измеряли дифракционную эффективность (η) восстановленного изображения голограммы плоского волнового

фронта в -1-м порядке дифракции с использованием фотоприемника, электрический сигнал от которого подавался на вход запоминающего осциллографа. Процесс проявления голограммы не останавливали при достижении максимального значения η, а продолжали нагрев ППК во время длительности *t* импульса тока до полного стирания голограммы.

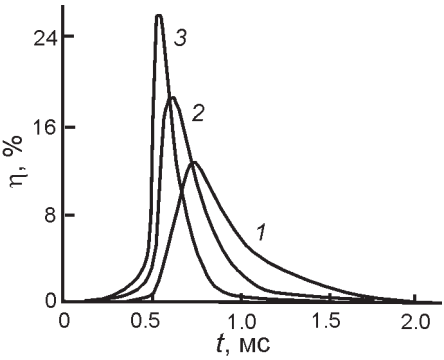


Рис. 4.3. Эпюры кинетики нарастания и релаксации η после начала импульса тока проявления голограммы плоского волнового фронта в ГРС с ППК на основе ГКБЭ (*1*), РТС (*2*) и РТГ (*3*).

Результаты экспериментов показали, что в ГРС величина дифракционной эффективности η возрастает в 1.5 и 2 раза при переходе от ГРС с ППК на основе ГКБЭ к ГРС с РТС и РТГ соответственно. На рис.4.3 представлены графики изменения η от *t* в этих ГРС. Из рис.4.3 видно, что максимальное значение η достигается при меньших значениях *t* для ГРС на основе РТГ и РТС по сравнению с ГРС на основе ГКБЭ. Это означает, что развитие геометрического рельефа поверхности ППК с РТГ и РТС в процессе проявления голограммы происходит при меньших температурах по сравнению с ГКБЭ.

Общеизвестно, что радиальные (звездообразные) полимеры обладают необычно низкой вязкостью даже при очень высокой молекулярной массе. Жесткоцепные радиальные полимеры всегда оказываются более пластичными, чем их линейные аналоги даже при значительно большей молекулярной массе. Интересно, что для радиальных олигомеров это не характерно. Более того, как ранее было установлено [21], радиальные олигомеры обладают даже более высокой вязкостью, чем соответствующие им линейные аналоги. Возможно, это связано с тем, что короткие «лучи» олигомеров (n ≈ 3) являются выступающими жесткими стержнями, что увеличивает внутреннее трение при течении расплава. На рис.4.4 приведены

термомеханические кривые линейного и радиального РТГ олигомеров, в пленках с толщиной h ~ 10 мкм, полученные по известной методике [21].

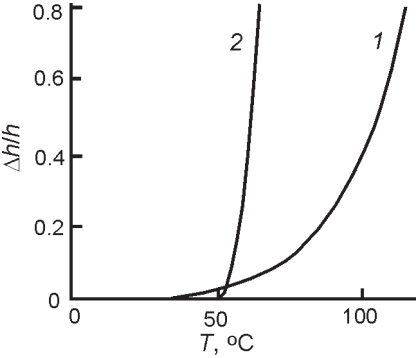


Рис.4.4. Термомеханические кривые линейного (*1*) и четырехлучевого радиального олигомера (*2*).

В этих экспериментах измерялась интенсивность света, рассеиваемого пленкой после ее зарядки в коронном разряде при разных температурах. С увеличением температуры в этих условиях при достижении вязко-текучего состояния пленки на ее поверхности образуются углубления («лунки»), глубина которых по отношению к исходной толщине пленки (Δh) пропорциональна температуре размягчения пленки. Именно на таких «лунках» происходит рассеивание света. Так как при этом изначально прозрачная пленка становится внешне похожей на матовое стекло, то такое ее изменение принято называть «морозной деформацией». Поэтому по зависимости $\Delta h/h$ от T можно оценить температуру перехода пленки к жидкому состоянию и скорость этого процесса. Как видно из рис. 4.4, пленка линейного олигомера начинает медленно деформироваться в широком интервале температур 35 – 80°С, а потом быстро течет (кривая *1* на рис.4.4). Пленка радиального олигомера быстро переходит в жидкое состояние при температуре ≥ 60°С (кривая *2* на рис. 4.4). Эти особенности определяют увеличение чувствительности и дифракционной эффективности материала при использовании радиального олигомера.

Однако увеличение голографической чувствительности при переходе от ГРС с ППК на основе ГКБЭ к ППК на основе РТС и РТГ может иметь еще одну причину. Экспериментально обнаружено, что исследуемые ГРС обладают эффектом «памяти» на предварительное экспонирование светом до процесса зарядки поверхности ППК в коронном разряде. Поэтому в работе [25] были проведены

исследования зависимости дифракционной эффективности η от времени t_1 экспонирования до начала цикла зарядки и проявления скрытого изображения голограммы, а также зависимости η после длительного экспонирования ГРС от времени t_2 задержки до начала цикла зарядки и проявления скрытого изображения. В этих экспериментах при измерениях использовался только опорный лазерный луч, а объектный луч перекрывался. Перед каждым последующим измерением производилась зарядка поверхности ППК в темноте и через подслой ITO пропускались несколько длительных импульсов тока для нагрева ППК и полного нивелирования эффекта «памяти». Кроме того, для выяснения природы эффекта «памяти» были проведены дополнительные исследования. Для них образцы готовили в виде сэндвич-структур стеклянная подложка – ITO –ППК – Ag. В образцах измерялась величина концентрации *Q* неравновесного электрического заряда, который возникает в объеме ППК после облучения светом без приложения внешнего электрического напряжения. Методика определения *Q* и зависимости *Q* от времени t_1 облучения и времени t_2 после выключения света представлена эпюрами на рис.4.5.

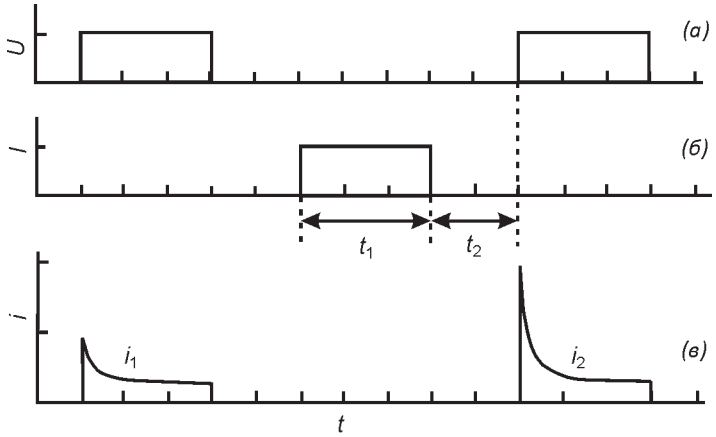


Рис.4.5. Эпюры, показывающие последовательность включения электрического напряжения (*а*), облучения светом (*б*) и измерения тока проводимости (*в*) в образцах ITO – ППК – Ag.

Вначале в темноте к образцу прикладывалось электрическое напряжение U и с помощью запоминающего осциллографа регистрировалась кинетика тока i_1 проводимости. Далее электрические контакты закорачивались и образец облучался светом в течение времени t_1, затем свет выключался, а спустя время t_2 электрические контакты разъединялись, к образцу прикладывалось электрическое напряжение U и регистрировалась кинетика тока i_2. Из этих измерений определялась кинетика накопления и релаксации заряда Q с использованием соотношения $Q = \int(i_2 - i_1)dt/eSL$, где e – заряд электрона, S – площадь образца сэндвич-структуры. Освещение образцов производилось со стороны слоя ITO. Величина U изменялась в диапазоне 20 – 300 В. Измерения проводились при комнатной температуре. На рис. 4.6 представлены зависимости η и Q/Q_{max} от t_1 и t_2, измеренные в образцах ГРС с ППК на основе РТС и РТГ.

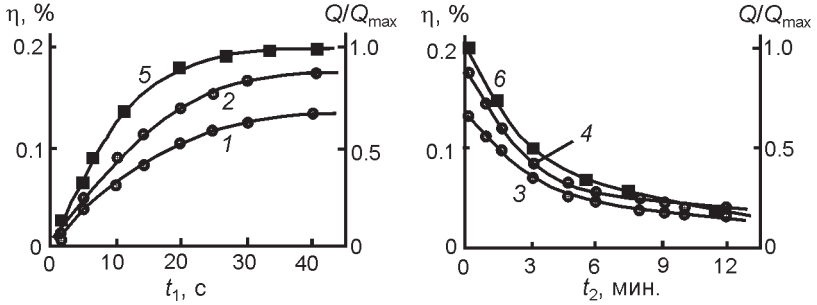


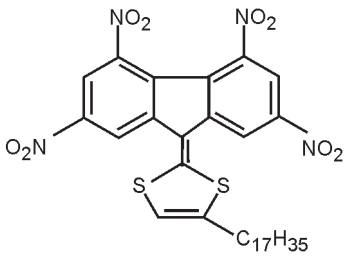
Рис.4.6. Зависимости η от t_1 (*1, 2*) и η от t_2 (*3, 4*) в ГРС с ППК на основе РТС (*1, 3*) и РТГ (*2, 4*) и зависимости Q/Q_{max} от t_1 (*5*) и Q/Q_{max} от t_2 (*6*) в образцах ITO – ППК – Ag с ППК на основе РТС и РТГ.

Насыщение эффекта «памяти», т.е. достижение стационарного значения в зависимости η от t_1, происходит быстрее (кривые *1*, *2* на рис.4.6), чем его релаксация (кривые *3*, *4* на рис.4.6). Кроме того, кинетические кривые зависимостей η от t_1 и η от t_2 симбатны зависимостям Q от t_1 и Q от t_2 (кривые *5*, *6* на рис.4.6). Величина Q возрастает с ростом U и не зависит от полярности прикладываемого электрического напряжения. Последнее указывает на то, что эффект «памяти» в ГРС определяется накоплением и релаксацией

электрического объемного заряда в ППК в результате облучения светом. Следует отметить, что в образцах ГРС с ППК на основе ГКБЭ обсуждаемый эффект «памяти» и накопление *Q* не обнаружены.

Общеизвестно, что радиальные (звездообразные) полимеры обладают необычно низкой вязкостью даже при очень высокой молекулярной массе. Жесткоцепные радиальные полимеры всегда оказываются более пластичными, чем их линейные аналоги даже с большей молекулярной массой. Подобные свойства характерны и для олигомеров. Пленка линейного соолигомера начинает медленно деформироваться в широком диапазоне температур 35 – 80°С, а потом быстро течет. Пленка радиального олигомера быстро переходит в жидкое состояние при температуре ≥ 60°С. Все это приводит к увеличению чувствительности и дифракционной эффективности материала при использовании радиального олигомера. К увеличению чувствительности, хоть и незначительно при времени экспозиции ~ 1 – 2 с, может приводить и накопление объемного электрического заряда в ППК. Однако при длительном облучении образцов в ППК на основе радиальных олигомеров в них образуется неравновесный электрический заряд, который достаточно долго релаксирует после выключения света. Этот объемный заряд может быть нивелирован в результате приложения внешнего электрического поля или при повышении температуры.

Образование объемного электрического заряда в ППК после облучения светом может быть связано, по крайней мере, с двумя причинами. Во-первых, если $|I_{gc}| > |I_{gd}|$, то после фотовозбуждения центра фотогенерации и образования дырки на карбазолильном фрагменте олигомера для обратного перехода неравновесного электрона с молекулы центра фотогенерации на катион-радикал карбазолильного фрагмента существует энергетический барьер, который пропорционален разности энергий $|I_{gc}| - |I_{gd}|$. Такой эффект ранее был обнаружен [15] при использовании в качестве центров фотогенерации соединений с внутримолекулярным переносом заряда (СВП31), для которых



СВП31

$|I_{gc}| > |I_{gd}|$. Невозбужденные молекулы СВП31 не взаимодействуют с карбазолильными фрагментами олигомеров, а спектры поглощения ППК на основе различных олигомеров практически совпадают (рис.4.7) и подобны таковым в жидких растворах СВП31.

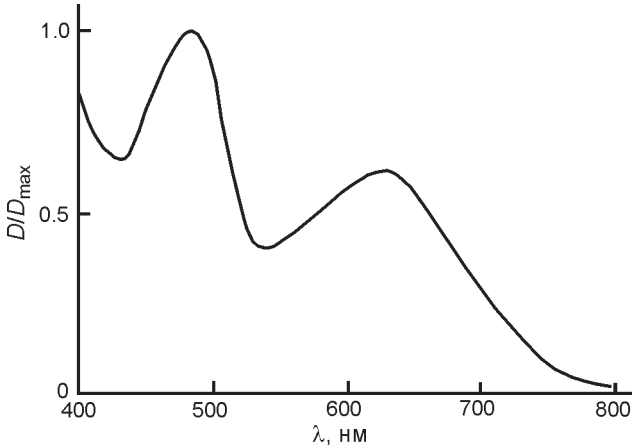


Рис.4.7. Нормированный спектр поглощения пленок ГКБЭ с СВП31.

В случае использования УД-ДДФК центрами фотогенерации являются КПЗ [23], в состав которых входят карбазолильные фрагменты, тождественные тем, по которым происходит транспорт неравновесных дырок во внешнем электрическом поле. Ранее в [15] было показано, что барьер для рекомбинации дырок при аннигиляции ЭДП в таких системах незначителен, а время жизни геминальных ЭДП ~ 10^{-7} с.

Вторая причина может быть связана с энергетическими ловушками, способными захватывать фотогенерированные заряды и удерживать их длительное время. Такими ловушками могут быть физические димеры (эксимеры) сэндвичевого строения карбазолильных фрагментов, для которых величина $|I_{gd}|$ на ~ 0.3 эВ меньше по сравнению с карбазолильными фрагментами, не входящими в димеры [20]. В карбазолилсодержащих полимерах и олигомерах димеры образуются концевыми карбазолильными группами из-за более благоприятного их стерического расположения для взаимодействия с соседними фрагментами. В молекулах

радиальных олигомеров РТС и РТГ число концевых карбазолильных фрагментов в 2 раза больше, чем в линейных ГКБЭ. Поэтому вероятность образования димеров также больше в пленках радиальных олигомеров. Этим объясняется наличие «памяти» в ГРС и образование долгоживущего фотоиндуцированного объемного электрического заряда в ППК на основе РТГ, РТС и его отсутствие или наличие в гораздо меньшей степени в ППК на основе ГКБЭ.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что оптимальные свойства ППК для ГРС зависят не только от соотношения потенциала ионизации донора и сродства к электрону акцептора, но и от формы их макромолекул. При переходе от олигомеров линейного строения к радиальным улучшаются пластические и реологические свойства пленок. При увеличении числа концевых карбазолильных фрагментов в макромолекулах олигомеров наблюдается эффект голографической «памяти», который обусловлен накоплением фотоиндуцированного объемного заряда в энергетических ловушках, образованных димерами концевых карбазолильных групп. Этот эффект может быть использован при создании новых информационных сред, в частности сред для записи голограмм с несколькими экспозициями, что позволит существенно повысить плотность записи. Кроме того, возможность создания долгоживущего фотоиндуцированного электрического заряда в ППК представляет интерес при разработке новых материалов для оптоэлектроники и молекулярной электроники. Именно радиальные олигомеры показали лучшие реологические свойства в пленках ППК при создании ГРС для ФТП способа записи, что подтверждается результатами исследования их информационных характеристик.

4.2. Влияние формы макромолекулы олигомера на дифракционную эффективность голографических регистрирующих сред

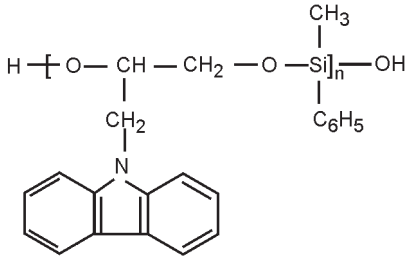
В работе [26] были продолжены исследования, описанные в разделе 4.1. Изучались фотофизические свойства ГРС на основе ППК соолигомеров линейного и разветвленного строения молекул. Установлено, что при использовании олигомеров с разветвленным строением молекул в составе ППК в ГРС увеличивается дифракционная эффективность записанных голограмм. Предложено

объяснение этого экспериментального результата. Эти исследования являются логическим продолжением целенаправленного поиска новых органических фотополупроводниковых материалов для использования в информационных технологиях [27 - 32].

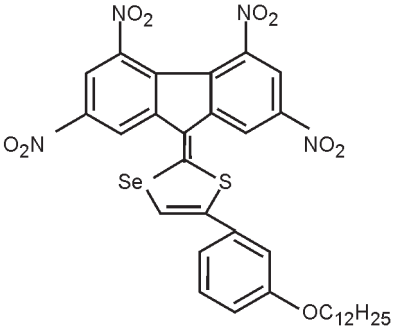
Работы, проводимые в течение многих лет, позволили сделать предположение о том, что для фоточувствительности регистрирующего слоя ГРС кроме электро- и фотопроводимости чрезвычайно важное значение имеют реологические свойства ППК. Таким образом, вязкость, поверхностное натяжение, энергия активации вязкого течения становятся главными факторами, определяющими фоточувствительность олигомерной пленки. Температура размягчения и вязкость олигомерного фотопроводника тем ниже, чем короче длина его главной цепи и больше расстояние между громоздкими карбазольними заместителями. Наличие гетероатомов-шарниров (например, O, Si) повышает число разрешенных конформаций отдельных звеньев, что позволяет понизить температуру размягчения олигомера и увеличить эластичность олигомерных пленок. В работе [26] был проведен сравнительный анализ дифракционной эффективности голограмм в ГРС на основе олигомеров линейного и радиального строения молекул.

Известно, что чувствительность регистрирующего слоя фототермопластического материала в ГРС в большой степени определяется способностью олигомерного фотопроводника к деформации под действием поверхностного заряда. Поскольку одним из факторов, препятствующих деформации, является вязкость в расплаве, то ее уменьшение должно значительно повысить чувствительность регистрирующего слоя. Основным свойством радиальных, или звездообразных, полимеров является более низкая вязкость в расплавах и растворах по сравнению с линейными аналогами. Наличием этого свойства и был обусловлен выбор олигомерных силоксанов радиального строения для создания высокочувствительных ГРС для ФТП голографической записи.

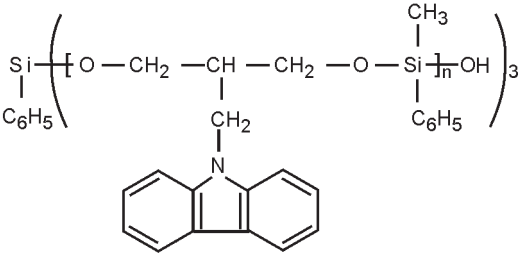
В качестве фотопроводящих матриц ППК использовали олиго [3-(N-карбазолил)-1,2 пропилен]метилфенилсилоксан (О1) линейного строения с температурой размягчения $T_{разм}$ = 63 – 70°С и два олигомера (О2, О3) радиального строения с температурой размягчения $T_{разм}$ = 63 – 70°С.



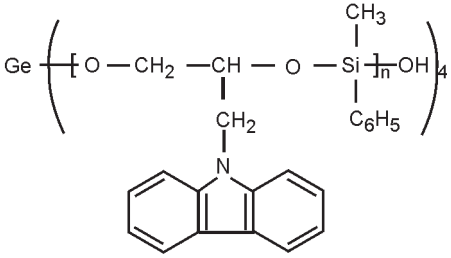
О1



СВП32



О2



О3

Величина $T_{разм}$ измерялась в капилляре диаметром 1 мм по известной методике [33]. Установлено, что $T_{разм}$ мало изменяется в ряду О1 – О3. В качестве сенсибилизатора фотопроводимости ППК использовались соединение с внутримолекулярным переносом заряда СВП32. Это вещество и родственные соединения обладают достаточно высокой экстинкцией в видимом диапазоне света, способностью к эффективной фотогенерации носителей заряда и пластифицирующими свойствами ППК для ГРС из-за гибкой алкильной группы [34].

Для записи голограмм ФТП способом ГРС изготавливались так же, как в работе [15], в виде тонкой ППК, нанесенной на прозрачный электропроводящий подслой ITO с сопротивлением 20 Ом/квадрат. Соотношение компонент было следующим: сооолигомер –

97 мас. %, СВП32 – 3 мас. %. Толщина ППК составляла 1.1 – 1.2 мкм, что оптимально в ГРС для ФТП способа записи голограмм [29]. Измерения фототермопластических характеристик ППК проводились по известной методике [18] при регистрации голограмм плоского волнового фронта. В этих экспериментах пространственная частота модулированного света была 500 мм$^{-1}$, использовался полупроводниковый лазер с длина волны излучения 650 нм, соотношение интенсивности света в опорном и объектном лучах составляло 1:1. Во время процесса проявления скрытого изображения непрерывно измеряли дифракционную эффективность η восстановленного изображения голограмм плоского волнового фронта в -1 порядке дифракции с использованием фотоприемника, электрический сигнал от которого подавался на вход запоминающего осциллографа. Величину η определяли как отношение интенсивности света, который отклоняется после прохождения образца с ГРС и записанной голограммой, к интенсивности света, падающего на ГРС. Процесс проявления голограммы не останавливали при достижении максимального значения η, а продолжали нагрев ППК за время длительности t импульса тока проявления в слое ITO до полного стирания голограммы.

Также были проведены исследования фотопроводящих свойств ППК. Они выполнялись по следующей методике. Вначале свободную поверхность ППК так же, как при записи голограмм, заряжали в коронном разряде положительными ионами до потенциала +(120 – 130) В относительно слоя ITO. Для этого использовали специально разработанное устройство [18], в котором коронный разряд образуется благодаря приложению постоянного электрического напряжения ~ 10 кВ между слоем ITO и металлической нитью над поверхностью ППК. В этом устройстве расстояние между свободной поверхностью ППК и металлической нитью составляет 2 см. Далее измерялась величина электрического потенциала V_p поверхности пленки ППК и его изменение во время t облучения светом со стороны стеклянной подложки со слоем ITO и после выключения света. При этом определялось максимально достижимое значение V_{pmax} потенциала поверхности ППК. Для измерения V_p и V_{pmax} применялась методика измерения потенциала поверхности с использованием динамического зонда (метод Кельвина) [35]. В качестве датчика зонда

использовалась Ag-пластину диаметром 4 мм. Частота колебания зонда составляла 80 Гц. Кинетика изменения V_p при облучении ППК светом регистрировалась с использованием запоминающего осциллографа. Для облучения образцов использовался светодиод с максимумом интенсивности излучения на длине волны λ = 650 нм и силой света 30 кд. Интенсивность света, падающего на образец, в области датчика зонда была 40 Вт/м^2. Скорость спада потенциала поверхности пленки оценивалась по отрезку времени $t_{1/2}$, за который величина V_{pmax} уменьшается в 2 раза. Все измерения проведены при комнатной температуре 20°С, при которой происходит формирование скрытого электростатического изображения в ГРС на этапе экспонирования голограмм.

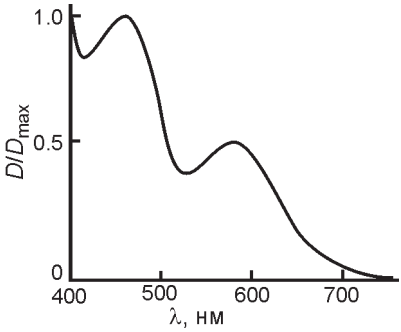


Рис.4.8. Нормированный спектр поглощения пленок ППК О1 – О3 с 3 мас. % СВП32.

В видимой области света пленки О1 – О3 не обладают собственным поглощением. На рис. 4.8 представлен нормированный спектр оптической плотности ППК на основе О1 – О3 с СВП32. Форма кривой и положение максимумов зависимости *D* от λ одинаковы для всех ППК. Последнее свидетельствует о том, что диэлектрические свойства О1 – О3 одинаковы, а поглощение света в ППК определяется поглощением молекул СВП32.

На рис.4.9, *а* представлены результаты измерения зависимости максимальной дифракционной эффективности голограммы от энергии света, которая попадает на поверхность ГРС с исследуемыми ППК.

Эти результаты свидетельствуют о том, что при меньших значениях интенсивности света и времени экспозиции (времени облучения) ГРС с ППК на основе радиальных О2 и О3 имеют большую дифракционную эффективность и голографическую чувствительность по сравнению с ГРС на основе ППК с О1. Из рис.4.9, *б* следует, что образование геометрического рельефа в ППК в составе ГРС начинается через 2.5 мс после начала импульса тока

проявления голограммы, т.е. начала увеличения температуры ППК. Это означает, что образование геометрического рельефа поверхности ППК для всех ГРС начинается при одной и той же температуре $T_{разм}$ и достигает своего максимума также при одной и той же температуре. Следует отметить, что значение η в ГРС на основе линейного О1 в 1.5 раза меньше по сравнению с трехлучевым О2 и в 2 раза меньше по сравнению с четырехлучевым О3.

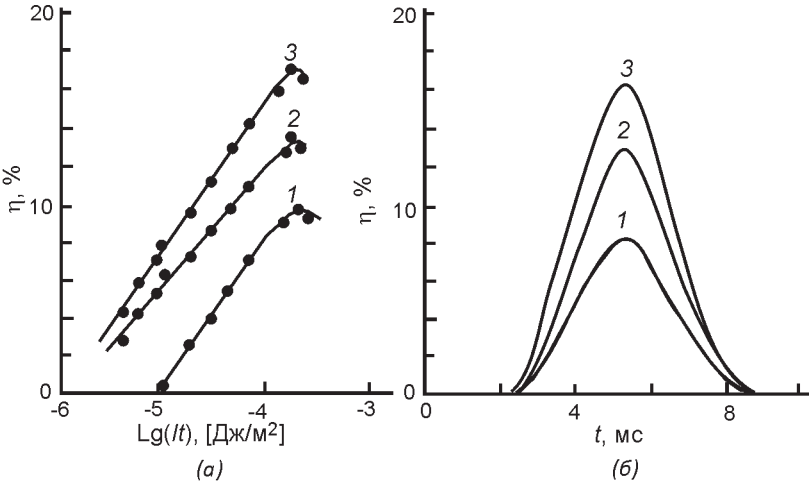


Рис.4.9. Зависимости (*а*) максимальной дифракционной эффективности η от плотности энергии *I·t* света, которая попадает на поверхность ГРС с ППК на основе О1 + 3 мас. % СВП32 (*1*), О2 + 3 мас. % СВП32 (*2*), О3 + 3 мас. % СВП32 (*3*). Эпюры (*б*) кинетики нарастания и релаксации η после начала импульса тока проявления голограммы плоского волнового фронта в ГРС с ППК О1 + 3 мас. % СВП32 (*1*), О2 + 3 мас. % СВП32 (*2*) и О3 + 3 мас. % СВП32 (*3*) при плотности энергии $I{\cdot}t = 1.5 \cdot 10^{-4}$ Дж/м^2.

Причиной наблюдаемого эффекта возрастания η в ГРС с ППК на основе О1 – О3 может быть улучшение реологических свойств пленок олигомера или фотопроводящих свойств ППК. Для выяснения влияния каждой из этих причин были проведены исследования зависимости V_{pmax} от $t_{1/2}$. Установлено, что для всех исследуемых образцов с ППК на основе О1 – О3 величина $t_{1/2}$ составляет 0.30 –

0.32 с. Это означает, что во всех исследованных образцах фотопроводящие свойства близки.

Таким образом, можно заключить, что увеличение дифракционной эффективности голограмм в ГРС для ФТП способа записи возможно путем использованием олигомеров с разветвленным строением их молекул. Эти ГРС могут быть весьма эффективными для их практического применения [25].

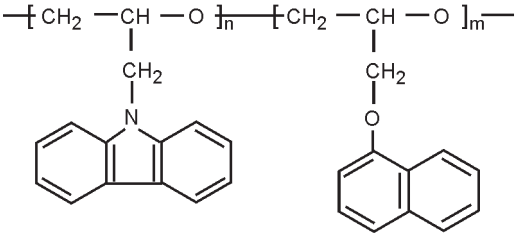
4.3. Влияние молекулярной массы карбазолилсодержащих соолигомеров и заместителей брома в их структуре на дифракционную эффетивность голографических регистрирующих сред

В работе [36] исследованы информационные свойства ГРС с пленками композитов на основе карбазолилсодержащих соолигомеров, содержащих атомы брома. Установлено, что при увеличении концентрации карбазолильных фрагментов увеличивается фотопроводимость пленок, но уменьшается дифракционная эффективность голограмм. ГРС на основе Br-содержащих соолигомеров обладают большей голографической чувствительностью из-за более высокой скорости разрядки поверхности пленок во время экспозиции и формирования скрытого электростатического изображения.

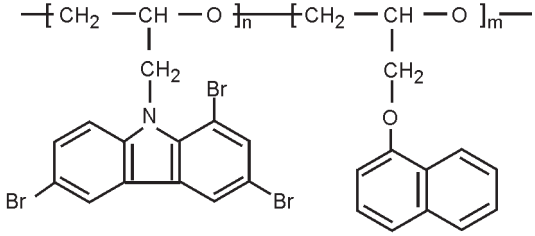
В разделе 4.1 уже было указано, что ГРС для ФТП способа записи голограмм [18] должны обладать необходимыми реологическими свойствами, высоким электрическим сопротивлением в темноте, большой фотопроводимостью. В разделах 4.1 и 4.2 показано, что реологические свойства обеспечиваются механической гибкостью звеньев основной цепи, боковых групп в основной цепи олигомера, или молекул допантов ППК. Высокая фотопроводимость обеспечивается допантами с большим коэффициентом экстинкции и их способностью в возбужденном состоянии эффективно отдавать или принимать электроны на π-сопряженные фрагменты олигомера с образованием пар зарядов, эффективным разделением зарядовых пар и транспортом неравновесных носителей заряда по π-сопряженным фрагментам олигомера и допанта. Комплекс этих свойств ППК является необходимым для их практического использования в ФТП голографическом способе записи информации [25, 37, 38]. При этом

преимущество одного свойства (реология или фотопроводимость) может нивелировать другие. Известно, что на фотопроводимость ППК могут существенно воздействовать «тяжелые» или магнитные атомы, входящие в состав фрагментов полимерной цепи или молекул допантов, из-за спиновой конверсии в фотогенерированных ЭДП или их влияния на перенос неравновесных носителей между фрагментами полимерной цепи. Поэтому в работе [36] был проведен сравнительный анализ дифракционной эффективности голограмм в ГРС с ППК на основе бромсодержащих сооолигомеров с их аналогами.

В качестве фотопроводящих матриц ППК использовали соолигомеры глицидилкарбазола с α-нафтилглицидиловым эфиром (CN1 – CN3) и новые соолигомеры 1,3,6-трибромглицидилкарбазола с α-нафтилглицидиловым эфиром (CBrN1 – CBrN3), в ряду которых увеличивается концентрация Br-содержащих карбазолильных фрагментов. Температура размягчения $T_{разм}$ соолигомеров (табл. 4.1) измерялась в капилляре диаметром 1 мм по известной методике [33].



CN1(n:m=1:2) CN2(n:m=1:1)
CN3(n:m=2:1)



CBrN1(n:m=1:2); CBrN2 (n:m=1:2);
CBrN3 (n:m=2:1)

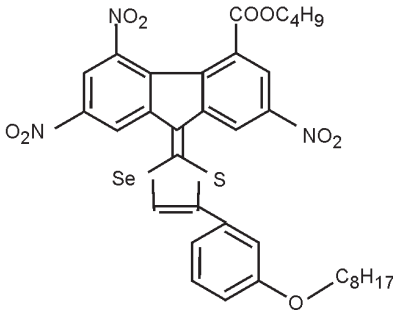
Установлено, что $T_{разм}$ возрастает при увеличении концентрации карбазолильных фрагментов и при переходе от олигомеров CN1 – CN3 к CBrN1 – CBrN3 (табл. 4.1). Это коррелирует с увеличением массы M_c карбазолильного звена до 463 а.е. для CBrN1 – CBrN3 по сравнению с 223 а.е. в CN1 – CN3. Масса M_{na} нафтилового звена гораздо меньше (200 а.е). При синтезе соолигомеров в структуру их

молекул могут входить 3 – 4 элементарных звена. Поэтому масса M_{coo} молекул соолигомеров возрастает в ряду CN1 – CN3 и далее для CBrN1 – CBrN3 (табл. 4.1). Этим можно пояснить наблюдаемую корреляцию возрастания $T_{разм}$ с ростом M_{coo} (табл. 4.1).

Таблица 4.1. Характеристики исследуемых ППК и ГРС на их основе

ППК	M_{COO},а.е.	$T_{разм}$, °С	η_{max}, %	$t_{1/2}$, с
CN1+3мас.%СВП31	623	55-61	2.7-2.9	0.40-0.60
CN2+3мас.%СВП31	623-646	59-65	1.0-1.1	0.20-0.30
CN3+3мас.%СВП31	646	62-70	2.1-2.2	0.10-0.15
CBrN1+3мас.%СВП31	863	71-80	2.2-2.3	0.10-0.15
CBrN2+3мас.%СВП31	863-1126	73-83	4.0-4.2	0.08-0.10
CBrN3+3мас.%СВП31	1126	83-91	3.0-3.2	0.04-0.05

В качестве сенсибилизатора использовали соединение с внутримолекулярным переносом заряда СВП33. Такое вещество характеризуется достаточно высокой экстинкцией в видимом диапазоне света, способностью к эффективной фотогенерации носителей заряда и пластифицирующими свойствами ППК для ГРС [39] из-за длинной гибкой алкильной группы



СВП33

(для СВП33 -C_8H_{17}). В видимой области света пленки CN1 – CN3 и CBrN1 – CBrN3 не обладают собственным поглощением. На рис.4.10 представлен нормированный спектр оптической плотности ППК с СВП33. Форма кривой и положение максимумов зависимости *D* от λ одинаковы для этих ППК и близки к аналогичным для ППК с СВП31 и СВП32 (рис.4.7 и рис.4.8). Это означает, что в исследованных ППК диэлектрическая проницаемость не сильно изменяется и она не должна влиять на фотопроводящие свойства. Ранее [39] было установлено, что в ППК с подобными сенсибилизаторами не образуются межмолекулярные комплексы с переносом заряда [23] между карбазолильными фрагментами и молекулами допанта, а в

большом диапазоне их концентраций выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера и не возникают агрегаты этих молекул из-за длинных гибких алкильных групп.

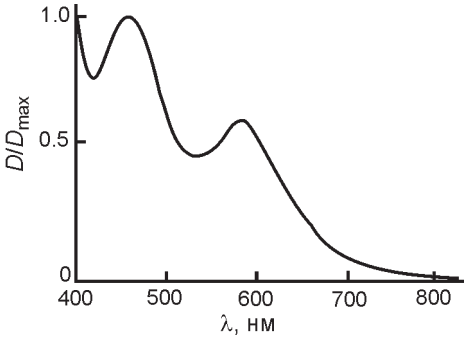


Рис.4.10. Нормированный спектр поглощения пленок CN1 – CN3 и CBrN1 – CBrN3 с 3 мас. % СВП33.

Для записи голограмм ФТП способом ГРС готовили так же, как в работе [15], в виде тонкой ППК, нанесенной на прозрачный электропроводящий подслой ITO с сопротивлением 20 Ом/квадрат. Соотношение компонент ППК было следующим: сооолигомер – 97 мас. %, СВП33 – 3 мас. %. Толщина ППК составляла 1.1 – 1.2 мкм, что оптимально в ГРС для ФТП способа записи голограмм.

Обнаружено, что ГРС имеют отличия в величине дифракционной эффективности η. Поэтому были проведены дополнительные исследования фотопроводящих свойств ППК. Эти исследования выполнялись по известной методике, которая описана в разделе 4.2.

На рис. 4.11 представлены графики зависимости η_{max} от $\lg(I \cdot t)$, где I – интенсивность света, падающего на ГРС во время экспонирования голограммы. Начало нарастания η и достижение η_{max} происходит при значении t, которое пропорционально $T_{разм}$. Это означает, что развитие геометрического рельефа поверхности ППК в процессе проявления голограммы происходит при меньших температурах для ГРС с ППК на основе соолигомеров с меньшей молекулярной массой $M_{соо}$. То же самое также наблюдается при переходе от ППК на основе CN1 – CN3 к CBrN1 – CBrN3, в которых молекулярная масса увеличивается из-за наличия 3-х атомов Br в составе карбазолильного фрагмента. Объяснить такие зависимости можно тем, что с ростом $M_{соо}$ возрастает жесткость полимерной матрицы ППК и ухудшаются ее реологические свойства. Примером может служить изменение агрегатного состояния вещества при переходе от бензола к нафталину и далее к антрацену.

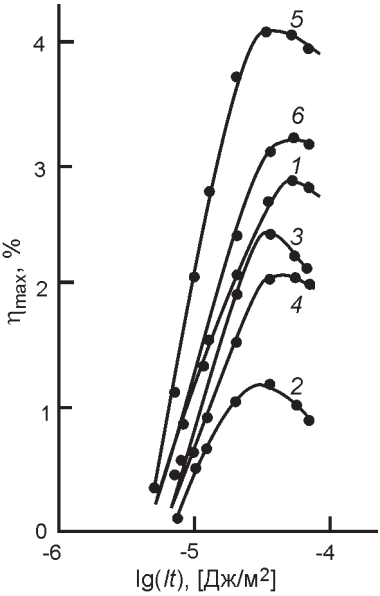


Рис.4.11. Графики зависимости η_{max} от lg($I \cdot t$) в ГРС с пленками CN1 (*1*), CN2 (*2*), CN3 (*3*) и CBrN1 (*4*), CBrN1 (*5*), CBrN3 (*6*) с 3 мас. % СВП33.

Однако простым изменением M_{coo} нельзя пояснить немонотонное изменение η_{max} для ГРС в ряду CN1 – CN3 и при переходе к CBrN1 – CBrN3 (рис.4.11, табл. 4.1).

В таблице 4.1 представлены значения $t_{1/2}$, вычисленные из графиков кинетической зависимости спада электрического потенциала поверхности ППК после их облучения светом. Скорость спада поверхностного потенциала увеличивается с ростом концентрации карбазолильных фрагментов в ППК на основе CN1 – CN3 и Br-замещенных фрагментов CBrN1 – CBrN3. Скорость спада потенциала поверхности пленки меньше для образцов с CBrN1 – CBrN3 по сравнению с CN1 – CN3. Это означает, что фотопроводимость ППК увеличивается с ростом концентрации карбазолильных фрагментов, при котором уменьшается среднее расстояние между ними, а значит – увеличивается подвижность неравновесных носителей заряда [40]. Возрастание скорости разрядки поверхности ППК при переходе от образцов на основе CN1 – CN3 к образцам на основе CBrN1 – CBrN3 может означать, что галоген-замещенные соолигомеры CBrN1 – CBrN3 характеризуются большей подвижностью неравновесных носителей заряда (дырок) по сравнению с CN1 – CN3.

Таким образом, неравномерный характер зависимости η_{max} от $M_C + M_N$ определяется суперпозицией реологических и фотопроводящих свойств исследуемых ППК, в которых карбазолильные и Br-замещенные фрагменты можно рассматривать как центры переноса неравновесных носителей заряда, а нафтильные фрагменты – как пластификаторы. При малых значениях M_{coo} ППК обладают хорошими

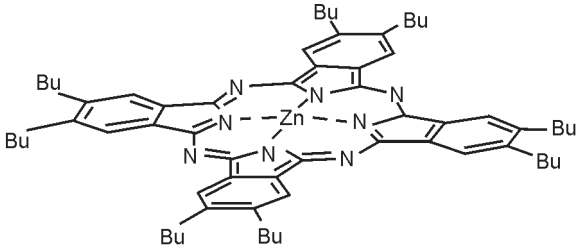
реологическими свойствами, но небольшой фотопроводимостью. С ростом M_{coo} ухудшаются реологические свойства, но увеличивается фотопроводимость. Дополнительным фактором, влияющим на уменьшение η_{max} при увеличении M_{coo}, является то, что при этом возрастает $T_{разм}$ и при ФТП способе записи голограмм увеличивается время, за которое происходит разрядка поверхности ППК вследствие ее электропроводности. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что галогенсодержащие соолигомеры могут быть весьма эффективны при использовании в качестве основы ППК для ФТП голографического способа записи информации. Более высокая эффективность исследуемых Br-содержащих соолигомеров определяется большей скоростью разрядки поверхности ППК при экспонировании и формировании скрытого электростатического изображения голограммы.

4.4. Сенсибилизация светочувствительности фототермопластических голографических регистрирующих сред моно- и дифталоцианинами металлов (Zn, Dy) в присутствии Pr_2O_3

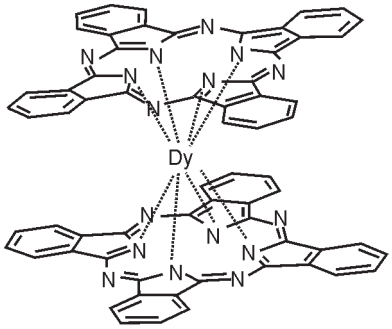
Для ФТП способа записи голограмм наиболее широко известны регистрирующие среды на основе пленок карбазолил-содержащих соолигомеров с добавками органических акцепторов или красителей [41]. Более предпочтительным является применение сенсибилизаторов фотопроводимости с узкой и интенсивной полосой поглощения в видимой области света вблизи длинны волны излучения используемого лазера, что защищает ГРС от внешней засветки и позволяет их использовать в «полевых» условиях без специальной защиты. Такими сенсибилизаторами являются органические красители. Коэффициент поглощения полимерных пленок с красителями, в отличие от пленок с КПЗ, не зависит от условий их приготовления. Эффективность фотогенерации ЭДП может быть управляемой при использовании красителей, в молекулах которых содержатся атомы с большим магнитным моментом. При этом наблюдается сильная зависимость вероятности разделения или рекомбинации ЭДП от влияния магнитных атомов на спиновую конверсию этих пар [42 - 53].

К органическим красителям с интенсивной узкой полосой поглощения относятся фталоцианины. В работе [54] изучены

голографические, электро- и фотопроводящие свойства ППК на основе карбазолилсодержащего соолигомера с добавками 2,3,9,10,16,17,23,24-октабутилфталоцианин цинка $Pc^{Bu}Zn$, двухпалубного фталоцианина диспрозия ($Dy(Pc)_2$), частиц Pr_2O_3. До исследований, проведенных авторами [54], вопрос о возможности использования фталоцианинов в качестве сенсибилизаторов ГРС был изучен недостаточно, хотя они считались центрами фотогенерации и рекомбинации носителей заряда в фотоэлектрических преобразователях солнечной энергии и электролюминесцентных излучателях [55 - 58]. В этих случаях большую эффективность в преобразовании энергии света связывали с наличием в структуре молекул атомов металлов, выполняющих роль катализаторов спиновой конверсии [48]. Поэтому в работе [54] были проведены исследования информационных и фотофизических свойств ГРС для ФТП способа записи оптической информации, в которых в качестве сенсибилизаторов фоточувствительности используются фталоцианины, а также было изучено влияния добавки частиц Pr_2O_3 на эти свойства.



$Pc^{Bu}Zn$



$Dy(Pc)_2$

Для приготовления ППК в ГРС использовался соолигомер глицидилкарбазола с 10 мол. % бутилглицидилового эфира ГКБЭ (см. раздел 4.1), который имеет температуру размягчения (68 – 72)°С и хорошие пластические свойства. В качестве сенсибилизирующих добавок исполь-

зовались монофталоцианин цинка $Pc^{Bu}Zn$ и дифталоцианин диспрозия $Dy(Pc)_2$, синтезированные по методикам, описанным ранее в [51] и [52] соответственно

Коллоидные растворы частиц Pr_2O_3 приготавливали по методике, описанной в [54], что обеспечивает средний размер этих частиц 5 – 15 нм. ППК толщиной 1.1 – 1.3 мкм имели состав: ГКБЭ + 1 мас. % $Pc^{Bu}Zn$, ГКБЭ + 1 мас. % $Dy(Pc)_2$, ГКБЭ + 1 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ + 0.3 мас. % Pr_2O_3, и ГКБЭ + 1 мас. % $Dy(Pc)_2$ + 0.3 мас. % Pr_2O_3. ГРС готовили по методике, описанной в [55] (см. раздел 4.1). Для исследования электро- и фотофизических свойств ППК изготавливались образцы сэндвич-структуры: стеклянная подложка – электропроводящий слой ITO – ППК – Ag.

В ГРС записывались голограммы плоского волнового фронта с пространственной частотой 500 мм$^{-1}$, оптимальной для регистрирующих сред на основе карбазолилсодержащих олигомеров и соолигомеров при использовании полупроводникового лазера с длинной волны излучения λ= 650 нм. Контролируемым параметром была максимальная величина дифракционной эффективности η_{max} записываемой голограммы, определяемая в -1 порядке дифракции. Запись голограмм производилась для соотношений интенсивностей опорного луча к объектному 1:1. Измерялась зависимость $\eta(I \cdot t)$. Спектры оптической плотности D и интенсивности I_L фотолюминесценции ППК измерялись в диапазоне длин волн света λ = 400 – 1000 нм. Образцы сэндвич-структуры использовались для измерений плотности тока электропроводности j_d и фототока j_{ph} при их облучении светом лазера со стороны электрода ITO. Величина j_{ph} определялась как добавка к j_d в процессе облучения. Напряженность E электрического поля в ППК при приложении напряжения к электрическим контактам изменялась в диапазоне $(0.5 – 10)\cdot 10^7$ В/м. Все измерения проведены при температуре 20°С, при которой происходит экспонирование голограмм.

Пленки ГКБЭ без специально введенных добавок прозрачны и не обладают фотопроводимостью в видимой области света. Эти пленки с добавками $Pc^{Bu}Zn$ или $Dy(Pc)_2$ приобретают окраску, характерную для жидких растворов введенных красителей. На рис. 4.12 представлены нормированные спектральные зависимости D и I_L.

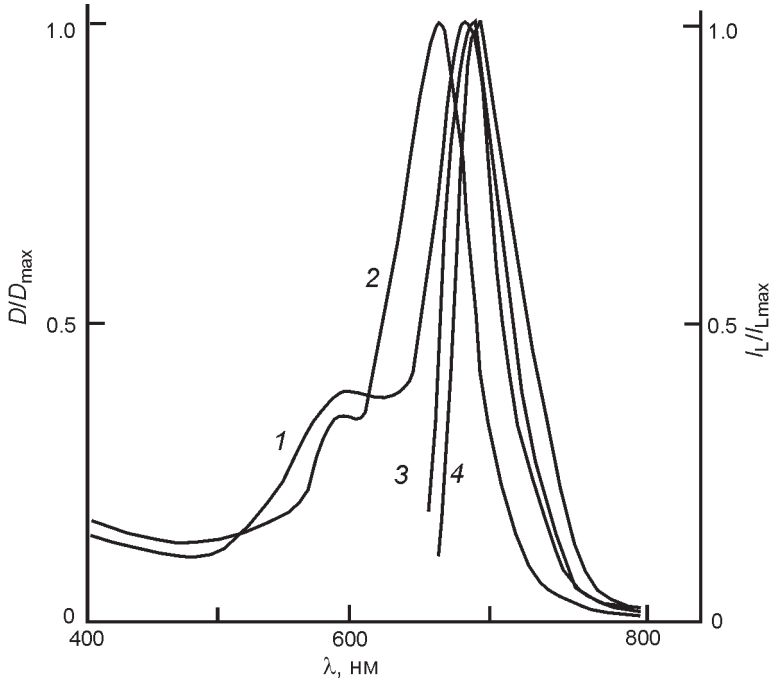


Рис.4.12. Спектры поглощения (*1*, *2*) и фотолюминесценции (*3*, *4*) ППК ГКБЭ + 1 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ (*1*, *3*), ГКБЭ + 1 мас. % $Dy(Pc)_2$ (*2*, *4*). Возбуждение люминесценции осуществлялось светом лазера с λ = 650 нм.

При переходе от ППК с $Pc^{Bu}Zn$ к ППК с $Dy(Pc)_2$ происходит гипсохромный сдвиг максимума поглощения на 30 нм и батохромный сдвиг максимума фотолюминесценции на 5 – 7 нм. Относительный квантовый выход фотолюминесценции для ППК с $Dy(Pc)_2$ в 7 – 9 раз меньше, чем для ППК с $Pc^{Bu}Zn$. Такие изменения спектров характерны при сравнении монофталоцианинов с дифталоцианинами параллельной ориентации. Они происходят из-за расщепления электронных уровней сближенных хромофоров [57, 58]. Именно этот случай соответствует строению $Dy(Pc)_2$. Известно [59, 60], что электронные переходы S_0-S_1^h и S_0-S_1^l определяют появление в спектрах поглощения бискрасителей соответственно коротко- и длинноволновых полос поглощения по сравнению с красителем с

одним хромофором. В случае предельных углов между хромофорами в спектре поглощения проявляется только одна полоса: при параллельном расположения (угол 0°) – коротковолновая, а при линейном (угол 180°) – длинноволновая. Это вызвано тем, что в первом случае запрещен S_0-S_1^l переход, а во втором запрещен S_0-S_1^h переход [59, 60]. В интервале между значениями углов от 0° до 180° проявляются обе полосы. При остром угле интенсивность коротковолновой полосы выше длинноволновой, а при тупом угле наблюдается обратная картина [58 - 60]. В спектрах флуоресценции бискрасителей, независимо от угла и расстояния между хромофорами, при возбуждении как в коротко-, так и длинноволновую полосы поглощения обычно наблюдается только одна полоса излучения в отличие от их спектров поглощения. Наличие только длинноволнового свечения является следствием безизлучательного перехода между уровнями S_1^h и S_1^l, чем может объясняться и близость максимумов зависимости I_L от λ для ППК с $Dy(Pc)_2$ и $Pc^{Bu}Zn$ (рис.4.12). Вид спектров поглощения и фотолюминесценции не изменяется при сравнении ППК ГКБЭ + 1 мас. % $Pc^{Bu}Zn$, ГКБЭ + 1 мас. % $Dy(Pc)_2$ с пленками ГКБЭ + 1 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ + 0.3 мас. % Pr_2O_3, ГКБЭ + 1 мас. % $Dy(Pc)_2$ + 0.3 мас. % Pr_2O_3, что объясняется слабым влиянием частиц Pr_2O_3 на внутримолекулярные процессы в $Pc^{Bu}Zn$ и $Dy(Pc)_2$. Однако добавки частиц Pr_2O_3 вызывают изменение электро- и фотофизических свойств.

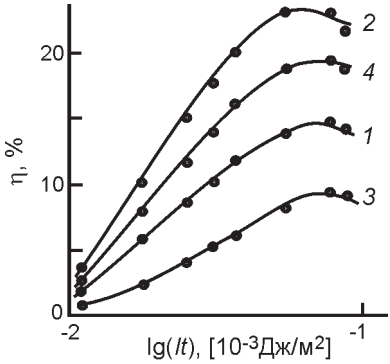


Рис.4.13. Графики зависимости максимальной дифракционной эффективности η_{max} голограммы плоского волнового фронта от экспозиции в ГРС с пленками ГКБЭ + 1 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ (*1*), ГКБЭ + 1 мас. % $Dy(Pc)_2$ (*2*), ГКБЭ + 1 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ + 0.3 мас. % Pr_2O_3 (*3*), ГКБЭ + 1 мас. % $Dy(Pc)_2$ + 0.3 мас. % Pr_2O_3 (*4*).

На рис.4.13 представлены графики зависимости η от $I{\cdot}t$. Большей чувствительностью обладают ГРС с ППК ГКБЭ + 1 мас. % $Dy(Pc)_2$, что связано с более высокой эффективностью фотогенерации носителей заряда по сравнению с ППК ГКБЭ + 1 мас. % $Pc^{Bu}Zn$. Это

подтверждается результатами измерений зависимостей j_d и j_{ph} от E, которые представлены на рис.4.14, а именно тем, что при близких значениях j_d величина j_{ph} больше для образцов ППК с $Dy(Pc)_2$.

Графики зависимостей j_d и j_{ph} от E линейны в двойных логарифмических координатах (рис.4.14), а тангенсы углов наклона прямых близки к 2. Эта особенность токов проводимости характерна для фотопроводящих полимеров и олигомеров с добавками органических красителей, для которых хорошо разработаны модельные представления о фотогенерации и транспорте носителей заряда [58, 60]. Согласно этим представлениям, после поглощения кванта света в молекуле красителя и ее релаксации в нижнее возбужденное состояние происходит образование ЭДП. Начальное спиновое состояние образовавшейся ЭДП соответствует нижнему возбужденному состоянию молекулы красителя, т.е. центра фотогенерации. Увеличение фотопроводимости ППК с $Dy(Pc)_2$ и уменьшение интенсивности их фотолюминесценции по сравнению с $Pc^{Bu}Zn$ указывают на то, что в молекулах двухпалубного фталоцианина диспрозия $Dy(Pc)_2$ разница энергий нижних возбужденных синглетных и триплетных состояний меньше, чем в молекулах однопалубного фталоцианина цинка $Pc^{Bu}Zn$. При

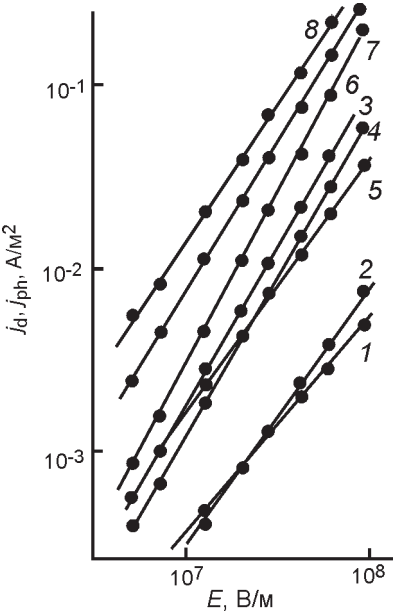


Рис.4.14. Графики зависимости плотности тока электропроводимости j_d (*1 – 4*) и фотопроводимости j_{ph} (*5 – 8*) от E, представленные в двойном логарифмическом масштабе, в образцах сэндвич-структуры с ППК ГКБЭ + 1 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ (*1*, *5*), ГКБЭ + 1 мас. % $Dy(Pc)_2$ (*2*, *6*), ГКБЭ + 1 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ + 0.3 мас. % Pr_2O_3 (*3*, *7*), ГКБЭ + 1 мас. % $Dy(Pc)_2$ + 0.3 мас. % Pr_2O_3 (*4*, *8*). I = 10 Вт/м^2.

этом увеличивается заселенность нижних триплетных возбужденных состояний молекул, из которых происходит образование триплетных ЭДП. Именно триплетные зарядовые пары имеют большие время жизни и вероятность диссоциации на свободные носители тока в фотопроводящих полимерах [58, 61].

Уменьшение η_{max} в ГРС на основе ППК ГКБЭ с $Dy(Pc)_2$ и $Pc^{Bu}Zn$ при введении в их состав частиц Pr_2O_3 (рис.4.13) связано в основном с увеличением электропроводимости (рис.4.14). За время экспозиции и последующего проявления голографического изображения в результате разогрева ППК ток электропроводности может остановить формирование геометрического рельефа этой пленки [55]. Это соответствует возрастанию j_d и уменьшению η_{max} в ГРС при введении в состав полимерных пленок частиц Pr_2O_3. Однако следует отметить, что в этих же пленках происходит и увеличение j_{ph} по сравнению с пленками без Pr_2O_3 (рис.4.14). В общем случае эффект увеличения тока фотопроводимости может быть обусловлен по крайней мере двумя причинами: возрастанием подвижности электронов за счет их транспорта по частицам Pr_2O_3 и увеличением вероятности диссоциации фотогенерированных ЭДП за счет возрастания скорости синглет-триплетной конверсии [50, 62, 63]. Проведем сравнительный анализ этих двух причин.

Из сравнения графиков *5*, *6* и *7*, *8* на рис.4.14 видно, что при одинаковой концентрации Pr_2O_3 в ППК с $Pc^{Bu}Zn$ и $Dy(Pc)_2$ эффект увеличения j_{ph} больше для ППК с $Pc^{Bu}Zn$. Если основной причиной было бы увеличение подвижности электронов, то эффект возрастания j_{ph} был бы одинаков. Кроме того, хорошо известно, что в пленках карбазолилсодержащих полимеров и олигомеров с добавками 1 мас. % акцепторов или красителей величина подвижности дырок μ_p мало зависит от типа добавки [15, 64]. Это связано с сильной зависимостью в таких материалах подвижности дырок μ_p и электронов μ_e от концентрации N_d карбазольных ядер, по которым происходит транспорт дырок, и концентрации N_a акцепторных молекул, по которым происходит транспорт электронов (см. раздел 3.1):

$$\mu_p \sim R_d^2 \cdot \exp(-2R_d/\alpha_p), \quad (4.1)$$

$$\mu_e \sim R_a^2 \cdot \exp(-2R_a/\alpha_e), \quad (4.2)$$

где $R_d = N_d^{-1/3}$ – среднее расстояние между карбазольными ядрами, $R_a = N_a^{-1/3}$ – среднее расстояние между акцепторными молекулами, α_p и α_e – так называемые радиусы локализации дырки и электрона соответственно на карбазольном ядре и на акцепторной молекуле [65], имеющие значения порядка нескольких Å. В процессе разделения ЭДП переходы носителей заряда между соседними молекулами происходят по туннельному механизму, что и отражают зависимости (4.1) и (4.2). Поэтому при концентрации примесных молекул N_a < 1 % в пленках карбазолилсодержащих полимеров и олигомеров величина R_a > 70 Å и подвижность дырок на много порядков превышает подвижность электронов, транспорт которых происходит по примесным акцепторным молекулам. Например, в пленках поли-N-эпоксипропилкарбазола подвижность дырок μ_p ~ 10^{-5} см^2/(В·с) при E = 10^8 В/м [18]. Поэтому нельзя считать, что при использовании в описанных экспериментах малой концентрации частиц Pr_2O_3 происходит значительное увеличение подвижности электронов.

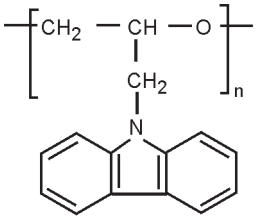
Наиболее вероятной причиной увеличения фототока в исследуемых ППК при наличии в их составе частиц Pr_2O_3 является влияние этих частиц, содержащих высокоспиновые атомы, на скорость синглет-триплетной конверсии ЭДП. Известно, что даже малая концентрация центров с высокоспиновыми атомами может влиять на синглет-триплетные переходы [49, 63, 65]. Для ППК с $Pc^{Bu}Zn$ можно предположить меньшее соотношение фотогенерации триплетных и синглетных ЭДП по срвнению с ППК, содержащими $Dy(Pc)_2$. Следовательно, эффект возрастания j_{ph} может быть обусловлен увеличением скорости синглет-триплетной конверсии, при котором синглетные зарядовые пары преобразуются в триплетные. Поэтому частицы Pr_2O_3 оказывают большее влияние в пленках с $Pc^{Bu}Zn$ по сравнению с $Dy(Pc)_2$.

Таким образом, можно считать, что соединения $Pc^{Bu}Zn$ и $Dy(Pc)_2$ являются эффективными сенсибилизаторами фото-проводимости карбазолилсодержащих олигомеров. ППК на основе ГКБЭ с добавками $Pc^{Bu}Zn$ и $Dy(Pc)_2$ могут быть использованы в ГРС для обеспечения высокой светочувствительности в красной области света. Большая светочувствительность пленок с $Dy(Pc)_2$ определяется наличием Dy и сэндвичевообразной структурой молекул дифталоцианина, что способствует уменьшению разницы энергий низших синглетных и

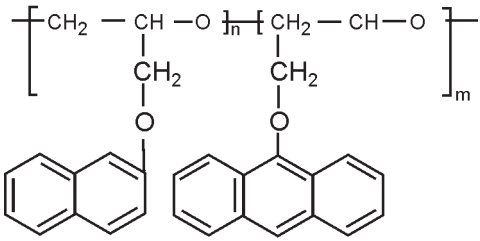
триплетных возбужденных состояний и, как следствие, увеличению вероятности образования долгоживущих триплетных ЭДП. Скорость синглет-триплетной конверсии зарядовых пар увеличивается при добавлении в пленки частиц Pr_2O_3. Это сопровождается возрастанием токов электро- и фотопроводимости. Значительное возрастание токов электропроводности приводит к уменьшению голографической светочувствительности ГРС.

4.5. Голографические регистрирующие среды на основе пленок полимерных композитов с наночастицами CdS

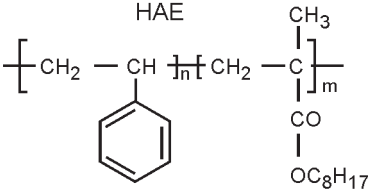
ППК с наночастицами неорганических полупроводников представляют интерес с точки зрения возможностей их использования в молекулярной электронике [66], в частности - для записи оптической информации. Для обеспечения фоточувствительности в видимой области света ППК требуют сенсибилизации органическими акцепторами электронов, СВПЗ, органическими красителями [58, 67]. Увеличение фотопроводимости ППК возможно и за счет введения в них наночастиц неорганических фотополупроводников [68, 69].



ПЭПК



НАЕ

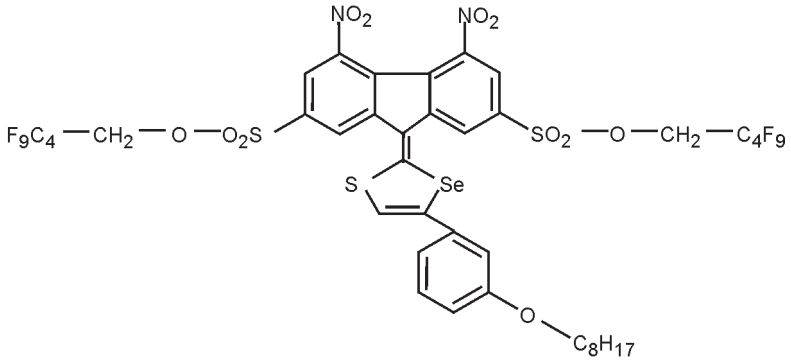


СОМ

В работе [7] исследовано влияние добавок наночастиц CdS на фотофизические свойства ППК для ФТП голографического способа записи информации. Созданы ГРС с ППК на основе органических фотополупроводников

– олигомеров, соолигомеров глицидилкарбазола и диэлектрика (сополимера стирола с октилметакрилатом), содержащими сенсибилизатор фотопроводимости. Исследованы их информационные свойства. Увеличение фоточувствительности пленок при добавлении наночастиц связывается с появлением дополнительного канала транспорта электронов, генерированных из молекул сенсибилизатора. Обнаружено различие в информационных свойствах олигомерных пленок по сравнению с полимерными. В работе [7] исследованы ГРС на основе пленок ПЭПК, соолигомера β-нафтилглицилового эфира с 9-антраценилглицидиловым эфиром (НАЕ) и сополимера стирола с октилметакрилатом (СОМ).

Пленки ПЭПК характеризуются $T_{разм}$ = 81°С, , НАЕ – $T_{разм}$= 68°С, СОМ – $T_{разм}$ = 77–81°С. Для приготовления ППК в растворы соответствующих полимеров и соолигомеров в изопропаноле добавлялось 2–10 мас. % наночастиц CdS в виде коллоидного раствора в изопропаноле. Коллоидные растворы наночастиц приготавливались по методике, описанной в [70, 71]. Добавлялось также 2 мас. % бис 1,1-дигидроперфторамилового эфира 4,5-динитро-9-(4-пара-октилоксифенил-1,3-селенатиол-2-илиден)-флуорен-2,7-дисульфокислоты (СВП34):



СВП34

Спектры оптического поглощения ППК измерялись в диапазоне длин волн света λ = 400 – 1000 нм. Определялось максимально допустимое значение потенциала поверхности ППК, при котором

отсутствуют локальные пробои пленки, а также оптимальное значение тока зарядки, при котором еще не наблюдаются локальные пробои поверхности пленки при ее бомбардировке положительными ионами. Эти значения практически не зависят от начальной температуры ППК в диапазоне +(15 – 40)°С и соответственно составляют 125 В/мкм и 1 мкА/см^2. Кроме того, было определено и автоматически поддерживалось значение скорости нарастания температуры в диапазоне 10^5 – 10^6 °С/с. На ГРС записывали голограммы плоского волнового фронта при использовании He-Ne лазера. Контролируемым параметром была величина дифракционной эффективности η записываемой голограммы плоского волнового фронта, определяемая в -1 порядке дифракции. Она пропорциональна глубине *h* поверхностного рельефа ППК при проявлении скрытого изображения в ГРС [42]. Для определения максимально достижимого значения η_{max} проявление голограммы производилось от начальной температуры *T* = 293 К до температуры выше температуры стирания голограммы и полного залечивания геометрического рельефа *h* поверхности ППК. Запись голограмм производилась для соотношений интенсивностей опорного луча к объектному 1 : 1. Во время проявления непрерывно измерялась дифракционная эффективность восстановленного изображения голограммы, что позволяло определить η_{max}. Результаты этих измерений стали основой построения зависимости η_{max} $(I \cdot t)$.

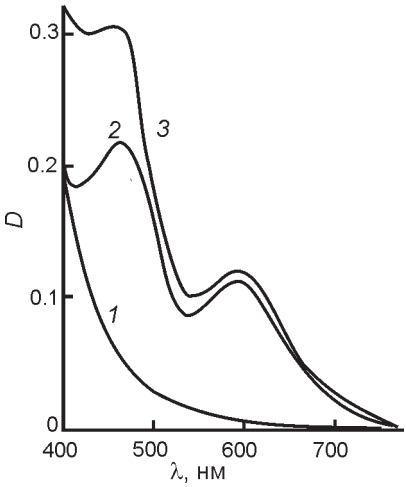


Рис.4.15. Спектральные зависимости оптической плотности *D* в ППК СОМ + 10 мас. % CdS (*1*), СОМ + 2 мас. % СВП34 (*2*), СОМ + 10 мас. % CdS + 2 мас. % СВП34 (*3*).

На рис.4.15 представлены спектральные зависимости оптической плотности *D* в ППК на основе СОМ с наночастицами CdS и СВП34.

Пленки СОМ без специально введенных добавок про-

зрачны во всем исследуемом спектральном диапазоне. Увеличение концентрации наночастиц CdS в пленках СОМ не приводит к батохромному сдвигу спектра поглощения наночастиц, но вызывает рост его интенсивность. Это означает, что в исследуемых ППК эффекты агрегации наночастиц CdS малозначительны, так как в противном случае должно было бы происходить смещение длины волны света, соответствующей краю поглощения. Увеличение концентрации СВП34 от 0.1 до 2 мас. % в пленках СОМ не сопровождается изменением спектра поглощения СВП34, но интенсивность поглощения возрастает.

Пленки ПЭПК и НАЕ без добавок СВП34 не обладают достаточной светочувствительностью для записи голограмм. В ГРС на основе пленок ПЭПК, НАЕ с добавкой СВП34 зарегистрированы голограммы плоского волнового фронта. На рис.4.16 представлены графики зависимости η на оптимальной пространственной частоте записи голограммы (около 500 мм$^{-1}$) от величины экспозиции $I \cdot t$.

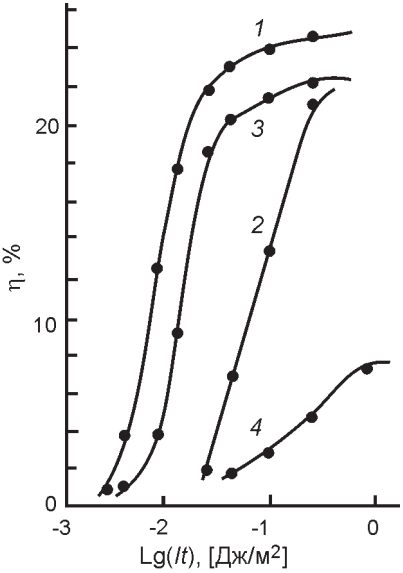


Рис.4.16. Зависимости максимальной дифракционной эффективности от экспозиции в ГРС с пленками НАЕ + 2 мас. % СВП34 (*1*), ПЭПК + 2 мас. % СВП34 (*2*), ПЭПК+ 2 мас. % СВП34 + 10 мас. % CdS (*3*), СОМ + 2 мас. % СВП31 + 10 мас. % CdS (*4*).

Большей фоточувствительностью обладают ППК на основе НАЕ, что связано с лучшими условиями фотогенерации и транспорта дырок по сравнению с ППК на основе ПЭПК. Добавки наночастиц CdS увеличивают фоточувствительность ППК. Для ГРС на основе ПЭПК с добавками CdS может быть достигнута фоточувствительность, близкая к таковой для ГРС на основе НАЕ (рис.4.16). Этот эффект связан с тем, что наночастицы CdS способны акцептировать фотогенерированные электроны [69] и создавать благоприятные

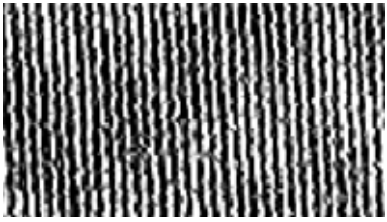
условия для их транспорта во внешнем электрическом поле внутри наночастиц неорганического полупроводника. В ППК на основе СОМ с наночастицами CdS возможен также и перенос электрона между соседними наночастицами, что и обеспечивает фотопроводимость рассматриваемых ППК.

Таким образом, добавки наночастиц CdS в ППК создают дополнительную зону транспорта для фотогенерированных электронов и не ухудшают их оптические и реологические свойства. Сенсибилизация фотопроводимости возможна при использовании органических соединений с внутримолекулярным переносом заряда. При малых концентрациях наночастиц реологические свойства ГРС определяются свойствами полимерной матрицы.

4.6. Практическое применение фототермопластических голографических сред

4.6.1. Применение голографических регистрирующих сред с пленками полимерных композитов в малогабаритной голографической установке

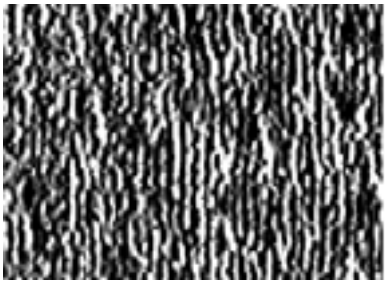
В результате проведенных исследований электро- и фотофизических процессов в ППК в настоящее время созданы и практически применяются эффективные ГРС для ФТП способа записи информации. О высоких информационных свойствах ГРС может свидетельствовать малая «зашумленность» восстановленных изображений голограмм (рис.4.17, рис.4.18), что позволило их использовать не только в изобразительной голографии (рис.4.18, рис.4.19), но и методах голографической интерферометрии.



а

б

Рис. 4.17. Фотография участка поверхности ППК после записи голограммы плоского волнового фронта в ГРС на основе РТС (*а*) и фотография экрана, на который проецировано голографическое изображение плоского волнового фронта (*б*).



а

б

Рис.4.18. Фотография участка поверхности ППК после записи голограммы монеты в ГРС на основе РТС (*а*) и фотография экрана, на который проецировано голографическое изображение монеты (*б*).

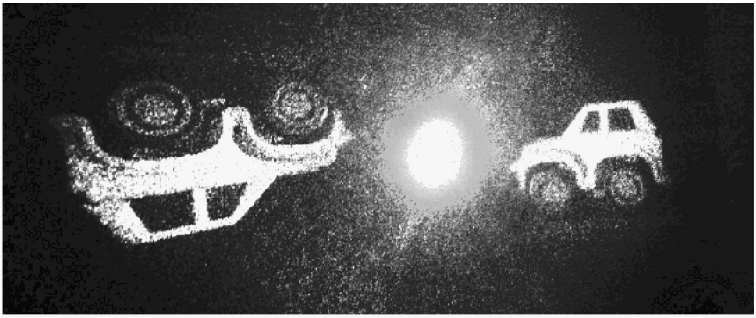


Рис.4.19. Фотография экрана, на который проецировано голографическое изображение макета автомобиля.

Для проверки возможности использования созданных ГРС в голографической интерферометрии были проведены эксперименты с использованием малогабаритной голографической установки (МГУ) [25, 72, 73], в которой можно проводить исследования с диффузно-отражающими объектами, жидкостями и газами. На рис.4.20 представлен эскиз МГУ, а на рис.4.21 – фотография МГУ [72, 73]. О практическом применении ГРС на основе ППК свидетельствуют примеры их использования в МГУ.

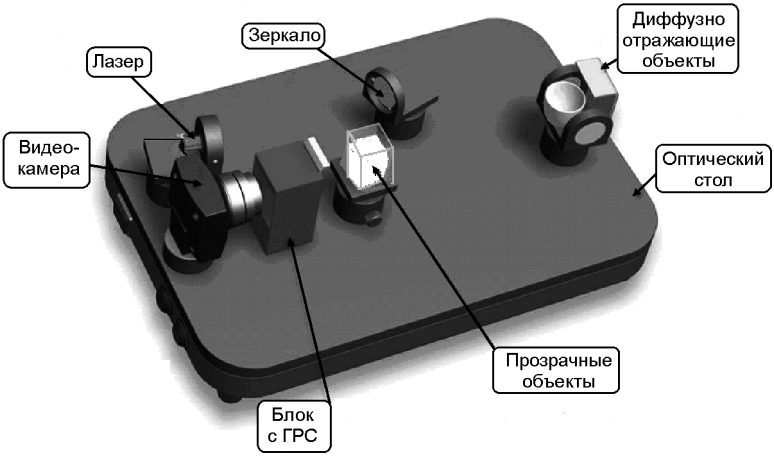


Рис.4.20. Эскиз малогабаритной голографической установки.

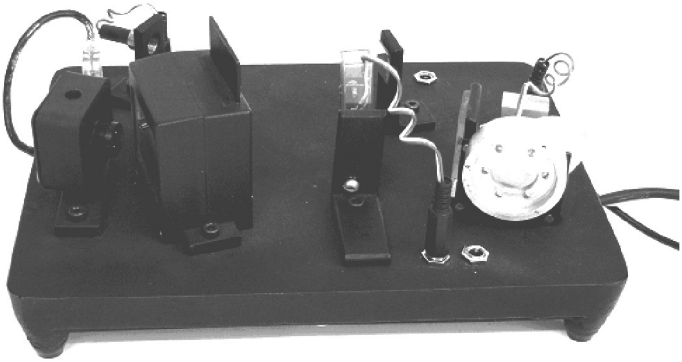


Рис.4.21. Фотография малогабаритной голографической установки.

Пример 1.

В качестве модельного объекта в МГУ использована прозрачная кювета, наполненная водой. В нижней части кюветы размещен резистор для подогрева воды при пропускания через резистор электрического тока. Регистрируется голограмма кюветы и с помощью

видеокамеры ведется наблюдение за состоянием кюветы с водой. Далее включается постоянное электрическое напряжение, которое прикладывается к резистору внутри кюветы. При этом нагрев воды в кювете не превышает нескольких градусов. В изображении кюветы, которое фиксируется видеокамерой, появляются светлые и темные интерференционные полосы, которые отражают конвекционные потоки воды в кювете. На рис.4.22 показано изображение кюветы с водой до включения электрического напряжения (левая часть рисунка) и при включенном электрическом напряжении (правая часть рисунка). Изображение кюветы в правой часте рисунка подобно тому, которое ранее получали с использованием интерферометра-коррелятора [74, 75]. После выключения электрического напряжения интерференционные полосы исчезают, поскольку в кювете устанавливается одинаковая температура.

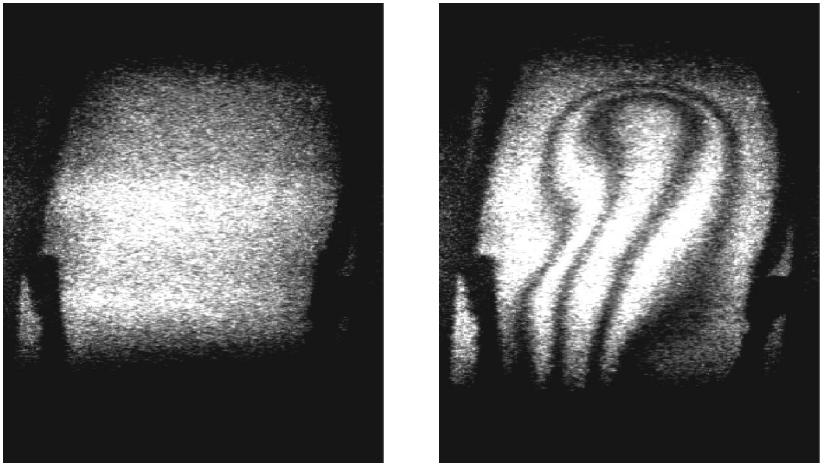


Рис.4.22. Изображение кюветы с водой до включения электрического напряжения, прикладываемого к резистору в нижней части кюветы (левая часть рисунка) и при включенном напряжении (правая часть рисунка).

Пример 2.

В качестве модельного объекта в МГУ использована стеариновая свеча, которая размещается перед ГРС. Регистрируется голограмма пространства над свечой, с помощью видеокамеры

ведется наблюдение за его состоянием. Далее свеча поджигается и вокруг пламени с помощью видеокамеры наблюдаются светлые и темные интерференционные полосы, которые возникают вследствие образования тепловых потоков воздуха в области пламени. На рис.4.23 представлено изображение пространства над свечой без пламени (левая часть рисунка) и после поджигания этой свечи (правая часть рисунка).

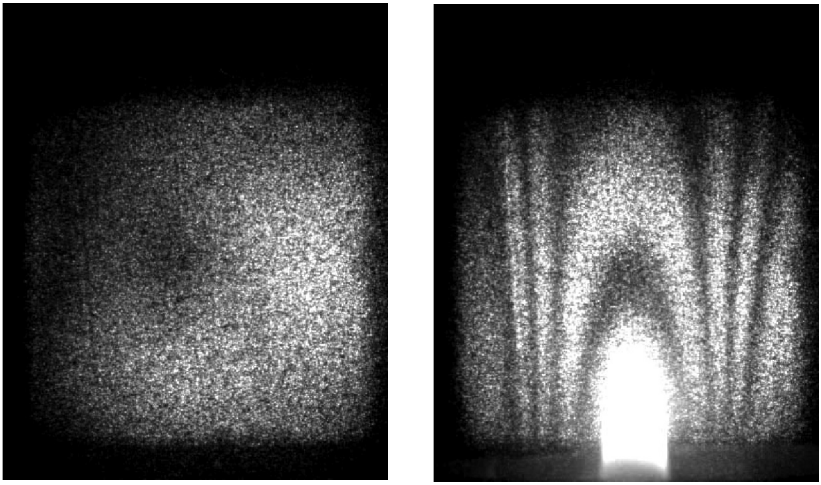


Рис.4.23. Изображение пространства над свечой до ее поджигания (левая часть рисунка) и горящей свечи (правая часть рисунка).

Пример 3.

В качестве модельного объекта в МГУ использована керамическая или из иного твердого материала чашка. Регистрируется голограмма чашки и с помощью видеокамеры ведется наблюдение за состоянием поверхности чашки. На дно чашки опускают несколько капель горячей воды. При этом в изображении поверхности чашки появляются светлые и темные интерференционные полосы, которые характеризуют изменение линейных размеров чашки вследствие распространения тепла в ее стенках. На рис. 4.24 представлено изображение чашки до попадания в нее капель горячей воды (левая часть рисунка) и после такой процедуры (правая часть рисунка). Со

временем интерференционные полосы исчезают, что свидетельствует об охлаждении поверхности чашки до комнатной температуры. При использовании интерферометра-коррелятора [75] такие изображения получить невозможно.

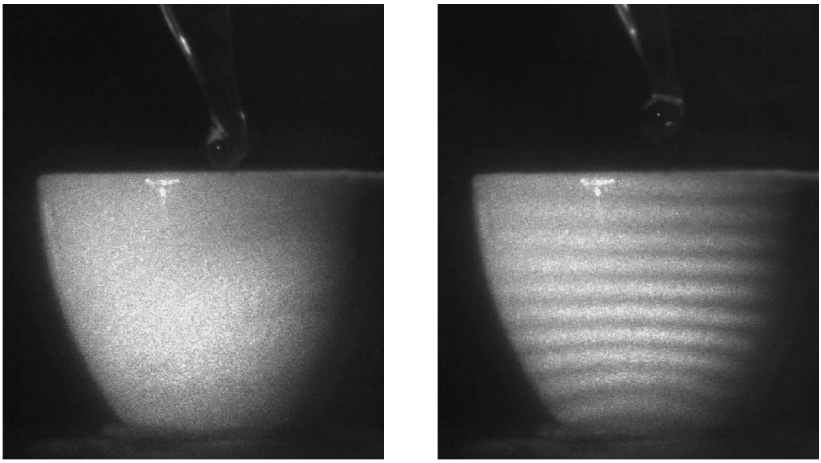


Рис.4.24. Изображение чашки до попадания в нее капель горячей воды (левая часть рисунка) и сразу после такой процедуры (правая часть рисунка).

Пример 4.

В качестве модельного объекта в МГУ использован пьезоэлектрический динамик. Регистрируется голограмма диффузора динамика и с помощью видеокамеры ведется наблюдение за состоянием поверхности диффузора. На контакты динамика подается постоянное электрическое напряжение. В изображении поверхности диффузора динамика появляются концентрические светлые и темные интерференционные полосы, которые свидетельствуют о выгибании диффузора. Пространственная частота интерференционных полос (их количество) возрастает при увеличении электрического напряжения, которое подается на динамик, что напрямую связано с величиной деформации диффузора. После выключения электрического напряжения интерференционные полосы исчезают, так как диффузор восстанавливает свою начальную форму. На рис. 4.25 представлено

изображение динамика до включения электрического напряжения (левая часть рисунка) и при включенном электрическом напряжении (правая часть рисунка). При использовании интерферометра-коррелятора [75] такие изображения получить невозможно.

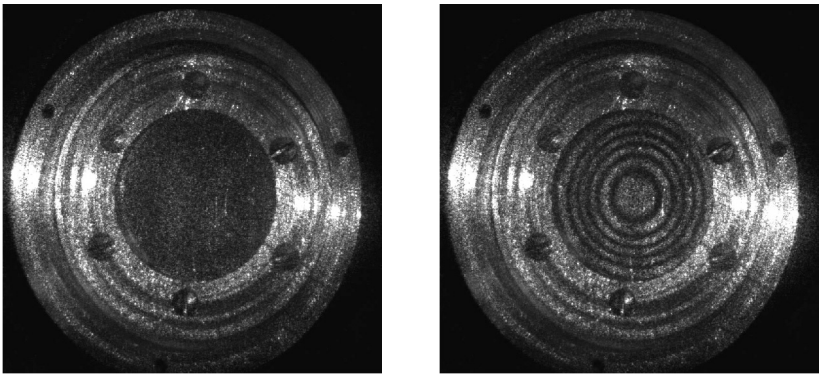


Рис.4.25. Изображение пьезоэлектрического динамика до включения постоянного электрического напряжения (левая часть рисунка) и при включенном электрическом напряжении (правая часть рисунка).

Пример 5.

В качестве модельного объекта в МГУ использована Г-образная металлическая пластина (балка), которая закреплена в вертикальном положении относительно оптического стола. Регистрировалась голограмма плоской поверхности пластины и с помощью видеокамеры велось наблюдение за состоянием этой поверхности. На верхнюю часть Г-образной пластины устанавливались гири весом от 1 г до 5 г. В результате в изображении поверхности пластины появляются светлые и темные интерференционные полосы, что свидетельствует об изгибании Г-образной пластины под весом гирь. Пространственная частота интерференционных полос (их количество) возрастает при увеличении веса гирь. После снятия гирь с верхней части пластины интерференционные полосы сразу исчезают, так как пластина возвращается в исходное положение. На рис.4.26 представлено изображение Г-образной пластины до установления гирь (левая часть рисунка) и после установления гирь (правая часть рисунка). При

использовании интерферометра-коррелятора [75] такие изображения получить невозможно.

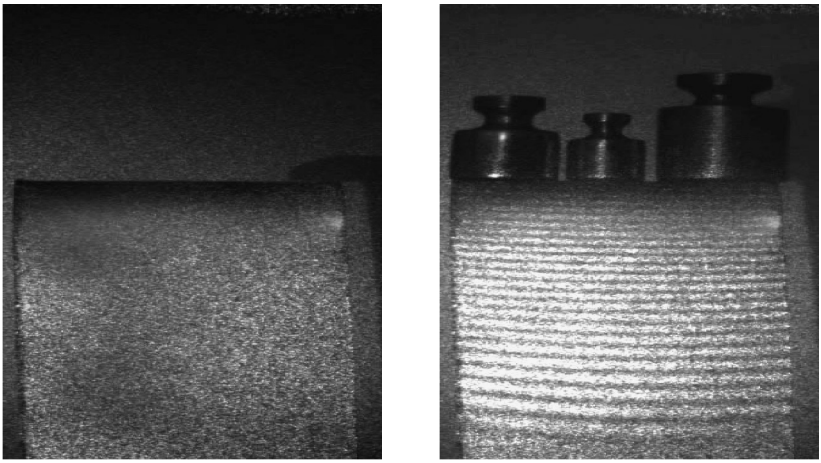


Рис.4.26. Изображение Г-образной металлической пластины до ее нагружения (левая часть рисунка) и после ее нагружения посредством установлеия на изогнутую поверхность гирь (правая часть рисунка).

МГУ с регистрирующими средами на основе ППК может быть использована и для исследований нанообъектов, в частности - в технологиях получения биологически активных веществ. Как пример была рассмотрена возможность применения различных оптических методов для выявления наличия и оценки концентрации частиц на основе SiO_2 в водных растворах. Были использованы следующие методы: 1) сравнение светорассеяния сфокусированного лазерного луча, прошедшего через кювету с H_2O без добавок частиц и после их введения в жидкость (рис.4.27); 2) наблюдение процесса электрофореза в кювете с H_2O без добавок частиц и после их введения (рис.4.28); 3) голографический метод наблюдения изменения интерференционных полос для кюветы с H_2O без добавок частиц и после их введения (рис.4.29). При использовании всех 3-х методов возможно обнаружить наличие добавок частиц, а увеличение их концентрации сопровождается увеличением изменения оптического изображения. При наличии математического аппарата обработки

изображений в дальнейшем рассматриваемые оптические методы могут быть использованы для быстрого экспресс-анализа растворов биологически активных веществ.

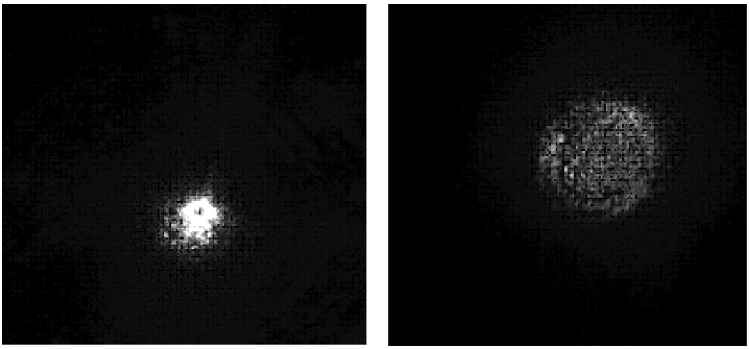


Рис.4.27. Светорассеяние сфокусированного лазерного луча, прошедшего через кювету с H_2O (левая часть рисунка) и после введения в эту кювету добавок наночастиц на основе SiO_2 (правя часть кюветы).

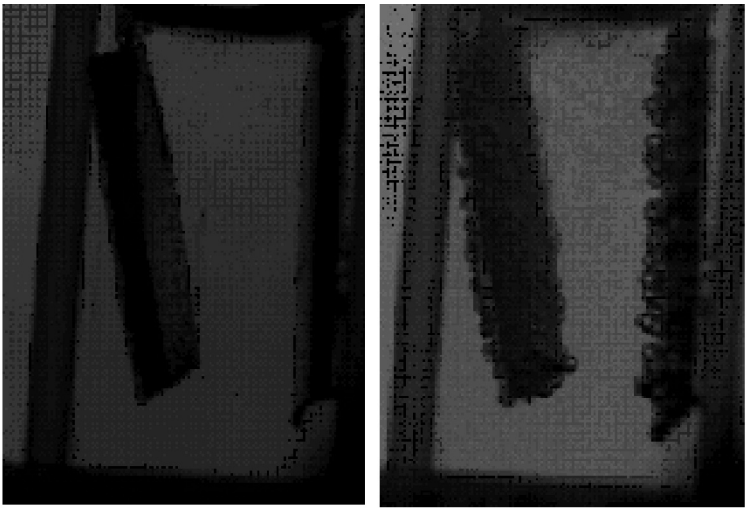


Рис.4.28. Кювета с H_2O и приложенным электрическим напряжением к электродам вблизи противоположных стенок кюветы (левая часть) и после добавления в эту кювету наночастиц на основе SiO_2 (правая часть).

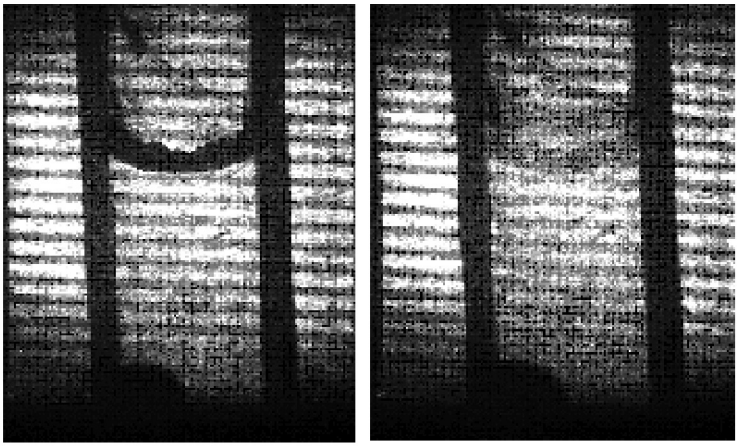


Рис.4.29. Изображение интерференционной картины кюветы с H_2O до добавления (левая часть рисунка) и после добавления в эту кювету наночастиц на основе SiO_2 (правая часть рисунка).

4.6.2. Применение голографических регистрирующих сред с пленками полимерных композитов в малогабаритном голографическом интерферометре

Для определения остаточных напряжений в металлических конструкциях и деталях машин используется общепринятая методика создания углубления на поверхности исследуемого объекта и анализа величины перемещения этой поверхности под воздействием сил, присутствующих в объекте. Важным вкладом решение этой проблемы явилось создание в США стандарта на метод определения остаточных напряжений ASTME 837-95. В настоящее время не существует альтернативных стандартизированных методов определения остаточных напряжений. Выявление изменений на поверхности объекта после создания углубления [76] осуществляют с использованием пьезодатчиков, которые закрепляются вокруг участка с углублением. Оптические методами с использованием голографических интерферометров [77, 78] позволяют оперативно выявлять и определять остаточные напряжения. В этом случае нет необходимости механической обработки поверхности объекта для

надежного закрепления на ней пьезодатчиков, при которой вносятся искажения в результаты измерений.

Методы голографической интерферометрии основаны на сравнении геометрических координат поверхности объекта до и после создания углубления, а следовательно необходимым условием является точность позиционирования ГРС при записи голограмм исходной поверхности объекта и этой поверхности после создания углубления. Использование ГРС с традиционными способами проявления скрытого оптического изображения и применение громоздкого голографического оборудования приводят к тому, что для определения остаточных напряжений объекты исследования необходимо устанавливать на специальные испытательные стенды. Для измерений остаточных напряжений в полевых условиях есть необходимость разработки голографических интерферометров, которые, в отличие от известных, можно устанавливать непосредственно на исследуемых объектах. Эта задача может быть решена с использованием ГРС для ФТП способа записи оптической информации [42], которые не требуют «мокрого» способа проявления. Проблема была решена в результате создания в Киевском национальном университете имени Тараса Шевченко совместно со шведской компанией AGELLIS Groop AB малогабаритного голографического интерферометра (МГИ) [73], в котором используются ГРС с ППК. МГИ позволяет измерять остаточные напряжения в объектах без их демонтажа.

МГИ предназначен для качественного и количественного анализа полей деформаций поверхности объектов при воздействии эксплуатационных нагрузок. МГИ позволяет провести анализ деформаций при механических, тепловых воздействиях, при нагружении внутренним давлением, выявить скрытые дефекты в узлах из композитных материалов, определить остаточные напряжения и т.д. В МГИ предусмотрено измерение геометрических координат поверхности металлических изделий и конструкций после высверливания на исследуемой поверхности сверлом с диаметром d = 1 – 3 мм неглубокого углубления порядка d/2 (рис.4.30).

Геометрические координаты поверхности исследуемых объектов после высверливания таких углублений могут изменяться при наличии в этих объектах механических сил, направленных вдоль исследуемых поверхностей соответственно по координатам

X и Y. В этом случае вблизи сделанного углубления возникает изменение геометрических координат поверхности по направлению Z ортогонально плоскости поверхности исследуемых объектов. МГИ калиброван для измерений на объектах, изготовленных из железа, алюминия, меди и других металлов или их сплавов, для которых точно установлены модуль Юнга и предел текучести. В комплект МГИ входит главный модуль, в котором находится оптическая схема с ГРС, электронный блок управления, источник электропитания, программное обеспечение. Оригинальность разработки МГИ состоит в том, что в отличие от известных комплексов тестирования с использованием метода голографической интерферометрии, не требуется устанавливать исследуемый объект в измерительную схему, так как главный модуль МГИ устанавливается на поверхность объекта. Это позволяет использовать МГИ в некомфортных «полевых» условиях. Оперативность работы ГРС и программное обеспечение позволяют определять величину остаточных напряжений в плоскости исследуемого объекта в течении 1 мин.

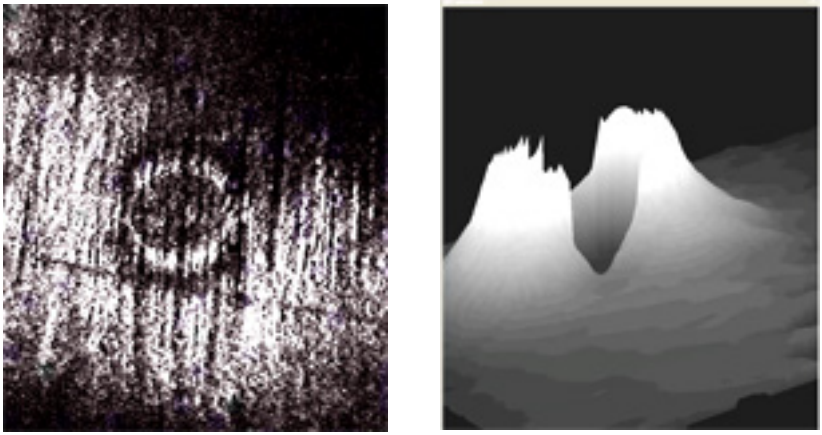


Рис.4.30. Изображение интерферограммы (левая часть рисунка) и 3D-обработки интерферограмм (правая часть рисунка) участка поверхности алюминиевой пластины после сверления круглого углубления сверлом диаметром 1 мм на глубину 0.5 мм.

Таким образом, ГРС с ППК в настоящее время находят практическое применение, несмотря на бурно развивающие иные методы записи и обработки оптической информации, например, в спекл-интерферометрии [79] и ширографии [80].

Литература к главе 4

1. Гетманчук Ю.П., Давиденко Н.А., Куницкая Л.Р., Мокринская Е.В. Информационные среды на основе электронодонорных олигомеров // Высокомолекулярные соединения. Серия Б.- 2013.- Т.55, № 2.- С.236.
2. Huang C., Wang N., Li Y., Li C, Li J., Liu H., Zhu D. A new lass of conjugated polymers having porphyrin, poly(p-phenylenevinylene), and fullerene units for efficient electron ransfer // Macromolecules.- 2006.- V.39.- P.5319.
3. Давиденко Н.А., Дехтяренко С.В., Гетманчук Ю.П., Ищенко А.А., Козинец А.В., Костенко Л.И., Мокринская Е.В., Студзинский С.Л., Скрышевский В.А., Скульский Н.А., Третяк О.В., Чуприна Н.Г. Фотополупроводниковые свойства голографических сред на основе ферроценилсодержащих соолигомеров глицидилкарбазола, сенсибилизированных органическим красителем // ФТП.- 2009.- Т.43, №11.- С.1515.
4. Sariciftci S., Braun D., Zhang C., Srdanov V.I., Heeger A.J., Stucky G., Wudl F. Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells // Appl. Phys. Lett.- 1993.- V.62.- P. 585.
5. Shi Q., Hou Y., Li Y., Feng Z., Liu X. Wavelength dependence of transient photovoltage polarity // Phys. Lett. A.- 2008.- V.372.- P.5853.
6. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Гетманчук Ю.П., Мокринская Е.В., Павлов В.А., Чуприна Н.Г. Голографическая среда на основе галогенсодержащего соолигомера // Химия высоких энергий. – 2015. - Т.49, № 2. - С.123.
7. Давиденко Н.А., Гетьманчук Ю.П., Заболотный М.А, Заболотная Т.Г., Линец Л.П., Мокринская Е.В., Павлов В.А., Студзинский С.Л., Чуприна Н.Г. Светочувствительность голографических регистрирующих сред на основе пленок полимерных композиций с наночастицами CdS // Химия высоких энергий.- 2006.- Т.40, №6.- С.410.

8. Гетманчук Ю.П., Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Костенко Л.И., Кувшинский Н.Г., Студзинский С.Л., Сыромятников В.Г. Особенности фотолюминесценции полимеров, допированных органическими красителями // Высокомолекулярные соединения.- 2002, №8.- С.1347.
9. Lin Y.-Y., Chen C.-W., Chu T.-H., Su W.-F., Lin C.-C., Ku C.H., Wu J.-J., Chen C.-H. Nanostructured metal xide/conjugated polymer hybrid solar cells by low temperature solution processes // J. Mater. Chem.- 2007.- V.17.- P.4571.
10. Alet P.-J., Palacin S., Roca P., Cabarrocas I., Kalache B., Firon M., Bettignies R. Hybrid solar cells based on thin-film silicon and P3HT - A first step towards nano-structured devices // Eur. Phys. J. Appl. Phys.- 2006.- V.36, N 3.- P.231.
11. Kalita G., Adhikari S., Aryal H.R., Afre R., Soga T., Sharon M., Wakita K., Umeno M. Silicon nanowire/polymer hybrid solar cell incorporating carbon nanotube // J. Phys. D: Appl. Phys.- 2009.- V.42.- P.115104.
12. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Skryshevsky V.A., Studzinsky S.L., Mokrinskaya E.V. Photoconductivity of Polymeric Composites Doped with Porous Silicon Nanoparticles and Additions of Ionic Polymethine Dyes of Different Types // Mol. Cryst. Liq. Cryst.- 2011.- V.536.- P.93/[325].
13. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Гетьманчук Ю.П., Деревянко Н.А., Костенко Л.И, Кулинич А.В., Курдюков В.В., Мокринская Е.В., Гуменюк Л.Н., Павлов В.А., Чуприна Н.Г., Куранда Н.Н., Хуторный С.В. Крокониевый краситель в качестве сенсибилизатора фототермопластических голографических сред для ближней ИК области спектра // Оптический журнал.- 2008.- Т.75, №3.- С.54.
14. Давиденко Н.А., Дехтяренко С.В., Козинец А.В., Лобач А.С., Мокринская Е.В., Скрышевский В.А., Спицына Н.Г., Студзинский С.Л., Третяк О.В., Тонкопиева Л.С. Исследования фотопроводящих и фотодиэлектрических свойств гетероструктур из пленок поли-N-эпоксипропилкарбазола и MEH-PPV с добавкой октабутилфталоцианина цинка // ЖТФ.- 2011.- Т.81, №2.- С.103.
15. Danovich D., Apeloig Y., Shaik S. A reliable and inexpensive method for calculating ionization potentials and electron affinities of radicals and molecules // J. Chem. Soc.- 1993.- N3.- C.321.
16. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Photoreceptors for xerography. N. Y.:

Marcel Dekker, 1998.
17. Франкевич Е. Л., Чабан А. Н., Кадыров Д. И. О свойствах полимерных полупроводников, имеющих критическое значение для работы фотовольтаических преобразователей света // Хим. физика.- 2002.- Т.21.- С. 103.
18. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников // Киев, Лыбидь, 1994.
19. Davidenko N., Davidenko I., Ishchenko A., Kulinich A., Pavlov V., Studzinsky S., Chuprina N. Reversible holographic recording media based on polymeric composites and their use in energy-saving technologies // Appl. Opt.- 2012.- V.51.- P.C48.
20. Гетманчук Ю.П., Давиденко Н.А., Куницкая Л.Р., Мокринская Е.В., Студзинский С.Л., Чуприна Н.Г. Особенности голографических сред на основе электронодонорных олигомеров линейного и радиального строения // Химия высоких энергий.- 2013.- Т.47, №4.- С.289.
21. Гетманчук Ю.П., Лазникова И.Д. Информационные свойства фототермопластических носителей и химическая структура олигомерных фотополупроводников // Журн. науч. и прикл. фотографии.- 1993.- Т.38, №1.- С.42.
22. Давиденко Н.А., Гетьманчук Ю.П., Ищенко А.А., Мокринская О.В., Шолудченко Л.И., Павлов В.А., Студзинский С.Л., Чуприна Н.Г., Куранда Н.Н. Голографические регистрирующие среды на основе олигомеров и соолигомеров с добавками органических красителей // Журнал прикладной спектроскопи.- 2007.- Т.74, №1.- С.132.
23. Ванников А.В., Гришина А.Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов // М., Наука, 1984.
24. Настас А.М. Исследование дифракционной эффективности и светорассеивающей способности голограммных фототермопластических решеток // Опт. и спектр.- 2003.- Т.95. №6.- С. 997.
25. Davidenko N.A., Getmanchuk Yu.P., Mokrinskaya E.V., Kunitskaya L.R., Davidenko I.I., Pavlov V.A., Studzinsky S.L., Chuprina N.G. Information media based on electron donor oligomers with different structures // Appl. Opt.- 2014.- V.53.- P.B242.
26. Гетманчук Ю.П., Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Мокринская Е.В., Павлов В.А., Чуприна Н.Г. Влияние строения и содержания

карбазолилсодержащих соолигомеров на дифракционную эффективность голографических регистрирующих сред // Теорет. и эксперим. химия. – 2015. - Т.51, №1. - С.60.
27. Алферов Ж.И. Революция в области полупроводников в XX веке // Успехи химии.- 2013.- Т.82.- № 7.- С. 587.
28. Heeger A.J. Bulk heterojunction solar gells: understanding the mechanism of operation // Adv. Mater.- 2014.- T.26, N1.- P.10.
29. Панасюк Л.М., Настас А.М. Регистрация изображений на фототермопластических носителях с различной толщиной термопластического слоя // Оптика и спектроскопия.- 2003.- Т.94, №6.- С.1025.
30. Chirita A. Real-time scaling of micro-objects by multiplexed holographic recording on photo-thermoplastic structure // Journal of Modern Optics.- 2010.- V.57.- P.854.
31. Гусев М.Е., Воронин А.А., Гуревич В.С., Исаев А.М., Алексеенко И.В., Редкоречев В.И. Методы цифровой голографической интерферометрии и их применение для измерения наноперемещений // Наносистемы: физика, химия, математика.- 2011.- Т.2, №1.- С.23.
32. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Ishchenko A.A., Korotchenkov O.A., Mokrinskaya E. V., Podolian A.O., Studzinsky S.L., Tonkopieva L.S., Pavlov V.A., Kunitskaya L.R., Chuprina N.G., Grabchuk G.P. Donor Oligomer Based Film Heterostructures Doped with Squarilium Organic Dye and their Photoelectric Properties // Mol. Cryst. Liq. Cryst.- 2014.- V.589.- P.147.
33. Органикум. Перевод с немецкого под ред. Е.В.Ивойловой, Т.1 // М., Мир, 1992.
34. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Костенко Л.И., Кувшинский Н.Г., Кулинич А.В., Меленевский Д.А., Мысык Д.Д., Мысык Р.Д., Павлов В.А., Чуприна Н.Г. Голографические регистрирующие среды на основе систем с внутри и межмолекулярным переносом заряда // Химия высоких энергий.- 2005.- Т.39, №4.- С.297.
35. Nonnenmacher M., O'Boyle M.P., Wickramasinghe H.K. Kelvin probe force microscopy // Appl. Phys. Lett.- 1991.- V.58, N25.- P.2921.
36. Гетманчук Ю.П., Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Куницкая Л.Р., Козел Г.И., Павлов В.А., Чуприна Н.Г. Влияние строения олигомера на дифракционную эффективность голографических

регистрирующих сред // Теорет. и эксперим. химия. – 2015. - Т.51, №2. - С.96.
37. Schaffet R.M. Electrophotography // N.Y., Wiley, 1981.
38. Chirita A., Galstean T., Caraman M., Korshak O., Prilepov V., Andries I. Photo-thermo-plastic media based on chalcogenide glassy semiconductors for real-time holography // J. Optoelectronics and Advanced Materials.- 2013.- V.7, N3-4.- P.293.
39. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Костенко Л.И., Кувшинский Н.Г., Мысык Д.Д., Мысык Р.Д. Фотопроводимость полимерных композиций с высокой концентрацией органических красителей // ФТП.- 2004.- Т.38, №5.- С.610.
40. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. В 2-х т. Т.2. Пер. с англ // М., Мир, 1985.
41. Collier R.J., Burckhart C.B., Lin L.H. Optical holography // N. Y. and London, Academic Press, 1973.
42. Давиденко Н.А., Павлов В.А., Чуприна Н.Г., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Аль-Кадими А.Д., Пивторак В.А. Голографические регистрирующие среды на основе пленок поли-N-эпоксипропилкарбазола, допированных органическими красителями // Журнал прикладной спектроскопии.- 2002.- Т.69, № 1.- С.90.
43. Аль-Кадими А.Д., Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А., Пивторак В.А., Чуприна Н.Г. Особенности фотопроводимости и информационные характеристики регистрирующих сред на основе пленок поли-N-эпоксипропилкарбазола, допированных полиметиновыми красителями различной ионности // Оптический журнал.- 2002.- Т.69, №10.- С.53.
44. Davidenko N.A., Ishchenko A.A. Spin conversion and electric field effect on photoluminescence in amorphous molecular semiconductors doped with ionic dyes // Chem. Phys.- 1999.- V.247.- P.237.
45. Давиденко Н.А., Ищенко А.А. Особенности фотопроводимости и спиновой конверсии электронно-дырочных пар допированных аморфных молекулярных полупроводников в области поглощения красителей // ФТТ.- 1999.- Т.41, №1.- С.44.
46. Давиденко Н.А., Спицына Н.Г., Лобач А.С., Бреусова М.О., Томилова Л.Г., Якущенко И.К. Электро- и фотопроводимость пленок

композитов на основе поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фенилен-винилена] с добавками октабутилфталоцианина цинка и C_{60} // Теорет. и эксперим. химия.- 2006.- Т.42, №5.- С.271.
47. Колесников В.А., Тедорадзе М.Г., Черняьев А.Ю., Ванников А.В., Цивадзе А.Ю. Фотовольтаические преобразо-ватели на основе мезо-тетра(бензо-15-краун-5)порфината палладия(II) // Химия высоких энергий.- 2007.- Т.41, № 2.- С.135.
48. Бучаченко А.Л., Бердинский В.Л. Спиновой катализ - новый тип катализа в химии // Успехи химии.- 2004.- Т.73, №11.- С.1123.
49. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г. Влияние электрического поля на диссоциацию электронно-дырочных пар, взаимодействующих с триплетными экситонами в аморфных молекулярных полупроводниках // ФТТ.- 1997.- Т.39, №6.- С.1020.
50. Коботаева Н.С., Сироткина Е.Е., Микубаева Е.В. Спектральная сенсибилизация фотопроводимости поли-N-эпоксипропилкарбазола и дифенилгидразинов бензальдегида тройными комплексами трифенилметановых красителей // Химия высоких энергий.- 2005.- Т.39, №5.- С.362.
51. Иванов А.В., Свинарева П. А., Жуков И.В., Томилова Л. Г., Зефиров Н.С. // Изв. АН. Сер. хим.- 2003.- С. 1479.
52. Кирин И.С., Москалев П.Н., Макашев Ю.А. О новых комплексных соединениях фталоцианина с редкоземельными элементами // Журн. неорг. хим.- 1967.- Т.12, №3.- С.707.
53. Dimitrijevic N.M., Savic D., Micic O.J., Nozik A.J. Interfacial electron transfer equilibria and flat-band potentials of Fe_2O_3 and TiO_2 colloids studied by pulse radiolysis // J. Phys. Chem.- 1984.- V.88, N 19.- P. 4278.
54. Давиденко Н.А., Спицына Н.Г., Лобач А.С., Бреусова М.О., Калашникова И.П., Костенко Л.И., Гетьманчук Ю.П., Мокринская Е.В., Гуменюк Л.Н., Чуприна Н.Г., Павлов В.А., Студзинский С.Л. Сенсибилизация светочувствительности фототермопластических голографических регистрирующих сред моно- и дифталоцианинами металлов (Zn, Dy) в присутствии Pr_2O_3 // Химия высоких энергий.- 2008.- Т.42, №1.- С.50.
55. Гетьманчук Ю.П., Давиденко И.И., Давиденко Н.А., Мокринская Е.В., Мысык Д.Д., Мысык Р.Д. Сенсибилизация фотопроводимости полимерных композиций с наночастицами Fe_2O_3 и CdS

органическим соединением с внутримолекулярным переносом заряда // Теорет. и эксперим. химия.- 2004.- Т.40. №1.- С.7.
56. Keown N., Chambrier I., Cook M. Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkyl- and 1,4,8,11,15,18-hexa-alkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines // J. Chem. Soc., Perkin Trans I.- 1990.- P.1169.
57. Ibraev N.Kh., Ishchenko A.A., Karamysheva R.Kh., Mushkalo I.L. Influence of interaction of chromophores, linked by the unconjugated chain, on the luminescence properties of biscyanine dyes // J. Luminescence.- 2000.- V.90, N3/4.- P.81.
58. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей // Киев, Наукова думка, 2005.
59. Киприанов А.И. // Успехи химии. 1971.- Т.40, №7.- С.1283.
60. Ishchenko A.A., Mushkalo I.L., Derevyanko N.A., Zakhidov U., Khidirova T.S., NizamovN.. Association of bis-cyanine dyes with rigidly connected chromophores in solvents of various polarity // J. Inf. Rec. Mater.- 1989.- V.17, N1.- P.39.
61. Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G. Spin-dependent effects in charge carrier photogeneration in amorphous molecular semiconductor with charge transfer-complex centers // J. Chem. Phys.- 1997.- V.106, N15.- P.6507.
62. Al-Kadhimi A.J., Davidenko N.A., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Kuvshinsky N.G., Pavlov V.A. Electric and Photophysical Properties of Holographic and Electroluminescent Mediums Based on Amorphous Molecular Semiconductors // Semiconductor Physics. Quantum Electronics & Optoelectronics.- 2002.- V.5, N3.- P.303.
63. Зельдович Я.Ф., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. // УФН.- 1988.- Т.55, №1.- С.3.
64. Gill W.D. Drift mobility of amorphous trinitrofluorenone and poly-(N-vinilkarbazole) // J. Appl. Phys.- 1972.- V.43, N12,- P.5033.
65. Замараев К.И., Хайрутдинов Р.В., Жданов В.П. Туннелирование электрона в химии // М., Наука, 1985.
66. Хайрутдинов Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц // Успехи химии.- 1998.- Т.67, №2.- С.125.
67. Давиденко Н.А., Ищенко А.А. Строение и фотоэлектрические свойства функциональных полимеров и композиций на их основе

// Теорет. и эксперим. химия.- 2002.- Т.38, №2.- С.84.
68. Боднарчук М.И., Коваленко М.В., Строюк А.Л., Кучмий С.Я. Фотоперенос электрона между наночастицами CdS и CdTe в коллоидных растворах // Теорет. и эксперим. химия.- 2004.- Т.40, №5.- С.279.
69. Гетьманчук Ю.П., Ицковская И.Н., Усов Д.Г., Соколов Н.И. Новый олигомерный антраценилсодержащий фотополупроводник // Теорет. и эксперим. химия.- 2001.- Т.37, №1.- С.8.
70. Раевская А.Л., Строюк А.Л., Кучмий С.Я. Оптические свойства коллоидных наночастиц CdS, стабилизированных полифосфатом натрия, и их поведение при импульсном фотовозбуждении // Теорет. и эксперим. химия.- 2003.- Т.39, № 3.- С.153.
71. Mysyk D.D., Perepichka I.F., Perepichka D.F., Bryce M.R., Popov A.F., Goldenberg L.M., Moore A.J. Electron accepters of the fluorene series. 9. Derivatives of 9-(1,2-dithiol-3-ylidene)-, 9-(1,3-dithiol-2-ylidene)-, and 9-(1,3-selenathiol-2-ylidene)fluorenes: Synthesis, intramolecular charge transfer, and redox properties // J. Org. Chem. 1999.- V.64, №19.- P.6937.
72. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Куранда Н.Н., Мокринская Е.В., Павлов В.А., Студзинский С.Л., Чуприна Н.Н. Установка малогабаритная голографическая для определения изменения оптических характеристик прозрачных объектов и контроля качества изделий из твердых материалов. Патент Украины на промышленный образец №25251, опубл. 12.08.2013, бюл. №15.
73. http://photonics.kiev.ua.
74. Бабенко В.А. Возможность визуализации фазовых оптических неоднородностей в объеме // Научное приборостроение.- 2009.- Т.19, №3.- С.79.
75. Бабенко В.А, Гуревич С.Б., Константинов В.Б., Левушкин В.М., Малый А.Ф. Голографический интерферометр-коррелятор, работающий в режиме реального времени // Письма в ЖТФ.- 2003.- Т.29, №12.- С.83.
76. Viotti M.R, Albertazzi A. Compact sensor combining digital speckle pattern interferometry and the hole-drilling technique to measure nonuniform residual stress fields // Opt. Eng.- 2013.- V.52, N10.- P.101905.
77. Антонов А.А. Разработка методики и оборудования голографического контроля остаточных напряжений в сварных

конструкциях // Сварное производство.- 1983.- №12.- С.26.
78. Антонов А.А. Определение остаточных напряжений при помощи создания углублений и голографической интерферометрии // Механика твердого тела.- 1980.- №2.- С.182.
79. Duffy D. Moire Gauging of In-plain Displacement Using Double Aperture Imaging // Appl. Opt.- 1972.- V.11. № 8.- P.1778.
80. Лобанов Л.М., Пивторак В.А., Олейник Е.М., Киянец И.В. Состояние и перспек¬тивы применения метода электронной ширографии для диагностики элементов и узлов конструкций // Автоматическая сварка.-1998.- №11.- С.26.

Глава 5 Среды для поляризационно чувствительных дифракционных решеток и поляризационной голографии

В информационных технологиях, в частности в оптоволоконных линиях сбора и передачи данных, необходимо использование оптических элементов для перераспределения световых потоков. В качестве таких элементов обычно используются дифракционные решетки. Они могут быть изготовлены в виде тонких полимерных пленок, в которых оптическая неоднородность создана либо методом теснения, либо физико-химическими методами. Использование поляризационно чувствительных сред для дифракционных решеток способствует улучшению их информационных характеристик. Такие среды могут быть использованы и в голографических методах записи, хранения и отображения оптической информации. В последнем случае значительно повышается плотность записи. И в случае поляризационно чувствительных диракционных решеток, и в случае поляризационной голографии могут применяться тонкие пленки полимерных композитов, которые обладают соответствующими свойствами. Примеры таких материалов рассмотрены в настоящей главе.

5.1. Среда для поляризационно чувствительных дифракционных решеток

В этом разделе исследованы информационные свойства пленок полимеров, пригодных для использования в оптоэлектронике. Показано, что среды на основе таких пленок обладают способностью к образованию в них фотоиндуцированной оптической анизотропии и могут применяться для записи поляризационно чувствительных дифракционных решеток (ДР).

Фотохромные материалы считаются перспективными средами для регистрации, хранения и воспроизведения информации, а также

для нелинейной оптики и голографии. В этой связи, в частности, представляют интерес производные фенилового эфира, способные с фотоупорядочению Фрая. Этот тип фотохимических реакций впервые наблюдался авторами [1, 2] под воздействием ультрафиолетового излучения в фенил-ацетатах с низкой молекулярной массой. Позже фотоупорядочения Фрая интенсивно исследовалось в полимерах с арильными сложноэфирными фрагментами [3 - 8].

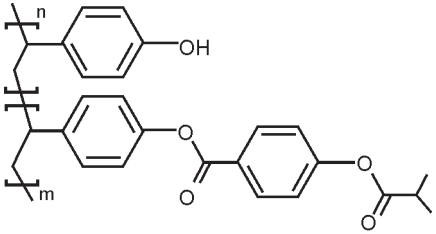
Если рассматривать фотоупорядочение Фрая как реакцию, генерирующую некий порядок, то можно расширить область исследования материалов, в которых возможно фотоиндуцированное выстраивание, на среды на основе нафтил- и фенилметакрилатов [9,10]. Поли(метакрилоилминоарил метакрилаты) рассматривались как наиболее перспективная группа полимеров с точки зрения их возможного промышленного использования [11, 12]. В обеих группах, О-метакрилоил и NH-метакрилоил, наблюдается упорядочение Фрая [13, 14], которое может быть анизотропным под воздействием поляризованного ультрафиолетового облучения. В результате формируется жидкокристаллическое фотовыстраивание с контролируемыми углами наклона и энергией закрепления.

Среды, в которых возможно контролируемое изменение индекса рефракции, весьма перспективны для использования в системах изобразительной голографии, в устройствах записи и хранения информации и в волноводных структурах для фотоники. Изменение индекса рефракции в полимерах в результате фотоупорядочения Фрая в настоящее время стимулирует разработку новых полимеров для практических применений, в которых возможно регулирование индекса рефракции [8, 15, 16]. Также известны случаи использования обсуждаемых материалов в нейтронной оптике [17].

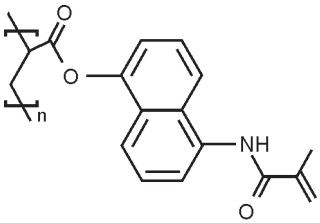
В работах [18 - 20] описаны материалы с улучшенными оптическими и информационными свойствами для записи ДР. В работе [20] исследованы свойства нового полимера Р1. Информационные свойства пленок полимера Р1 сравнивались с аналогичными характеристиками пленок ранее полученного [18] полимера Р2.

Пленки полимера Р2 ранее [21] использовались для создания поляризационно-чувствительных элементов жидкокристаллических дисплеев. Однако недостатком такой оптически активной среды была необходимость предварительного синтеза мономера димета-

крилоильного производного 1,4-аминонафтола и его селективной полимеризации, которая плохо воспроизводится, особенно при необходимости наращивания количества полимера. Кроме того, пленки полимера P2 получаются «мутными» и не обладают достаточно хорошими оптическими свойствами. В отличие от P2, полимер P1 получен по упрощенным методикам синтеза, а пленки имеют улучшенные оптические характеристики, в частности – меньший уровень светорассеивания.



P1



P2

Образцы оптических сред для записи ДР готовились следующим способом. Вначале полимеры P1, P2 растворялись в диметилформамиде, растворы фильтровались. Приготовленные растворы поливались на кварцевые пластины. Политые пластины высушивались в термошкафу при температуре 80°С не менее 3-х суток. Толщина приготовленных пленок составляла ~ 2 мкм.

В приготовленных образцах измерялись спектры поглощения полимерных пленок и их изменение после облучения УФ светом. Для облучения использовалась ртутная лампа мощностью 400 Вт. Расстояние между лампой и образцом было 10 см. Свежеприготовленные образцы использовались для записи ДР. Запись ДР производилась облучением образцов светом ртутной лампы, проходящим через поляризатор и равномерную сетчатую структуру из металлической тонкой проволоки (диаметр проволоки 50 мкм, расстояние между соседними проволоками 250 мкм). Интенсивность света на поверхности полимерной пленки составляла ~ 0.5 Вт/см^2. Схема установки для записи ДР представлена на рис.5.1, *а*. Облучение образцов УФ светом производилось со стороны свободной поверхности полимерных пленок. Длительность облучения была 30

мин., что достаточно для формирования в пленках ДР. Увеличение длительности облучения не приводит к увеличению дифракционной эффективности восстановленного изображения ДР, что подтверждено многочисленными контрольными измерениями кинетики записи ДР. Для визуализации ДР образцы с пленками Р1, Р2, которые предварительно были облучены линейно поляризованным УФ светом описанным выше способом, облучали светом He-Ne лазера.

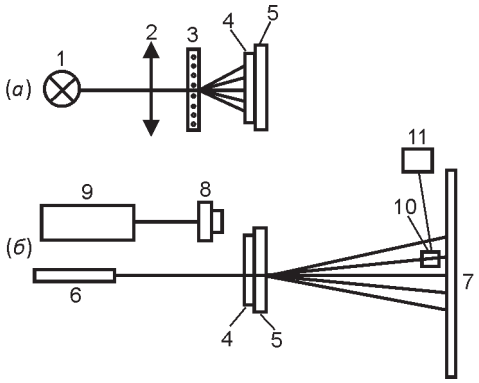


Рис.5.1. Схема установки для записи ДР (*а*) и восстановления ДР (*б*), где 1 – ртутная лампа, 2 – поляризатор, 3 – равномерная сетчатая структура из металлической тонкой проволоки, 4 – пленка полимера Р1 или Р2, 5 – кварцевая подложка, 6 – He-Ne лазер с фазовращающей пластиной, 7 – плоский белый экран, 8 – CCD камера, 9 – компьютер, 10 – фотоприемник, 11 – запоминающий осциллограф.

Схема установки для воспроизведения ДР представлена на рис.5.1, *б*. Луч света лазера проходит через фазовращающую пластину для изменения и выбора направления поляризации света. С помощью фазовращающей пластины выбирались максимальная и минимальная яркость дифракционных порядков. Для контроля относительной величины интенсивности порядков дифракции использовали фотоприемник (фотодиод) (рис.5.1, *б*), размещенный в 0-м или 1-м порядке дифракции. Сигнал от фотоприемника регистрировался с помощью запоминающего осцил-лографа. Далее свет, который проходил через исследуемый образец, проектировался на экран и изображение ДР регистрировалось видеокамерой. Полученные изображения ДР использовались для сравнения ”зашумленности” изображения ДР в пленках Р1 и Р2. Для этого фотометрическим методом определялось отношение сигнал/шум для 1-го порядка дифракции.

На рис.5.2 представлены спектры поглощения пленок полимера Р1, полученные до их облучения УФ светом (кривая *1*) и после облучения (кривые *2* – *4*). Оптическая анизотропия в пленках исследуемых полимеров и им подобным образуется при облучении этих пленок линейно поляризованным УФ светом. При поглощении кванта света в хромофоре полимера происходит изменение геометрии и электрического дипольного момента этого хромофора по механизму Фриса. Это приводит к появлению нового, выделенного в пространстве, направления с упорядоченным расположением хромофоров. Поэтому в процессе облучения пленок изменяются их спектральные характеристики.

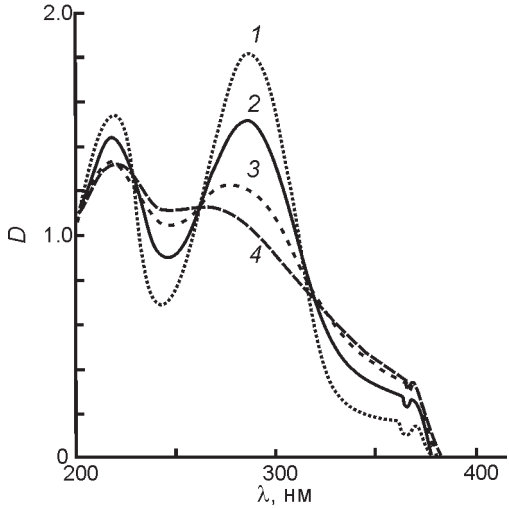


Рис.5.2. Спектры оптической плотности образцов с пленками полимера Р1 до их облучения (*1*) УФ светом и после облучения УФ светом с длиной волны 254 нм вблизи максимума поглощения Р1 в течении 5 мин. (*2*), 15 мин. (*3*), 30 мин. (*4*).

На рис.5.3 представлены фотографии экрана, на который проецировались восстановленные изображения ДР, образованные соответственно в образцах с пленками полимеров Р2 и Р1.

При этом с помощью фазовращающей пластины была достигнута максимальная яркость дифракционной картины.

Изображения были использованы для расчета фотометрическим методом величины отношения сигнал/шум. Эта величина в 2 раза больше для образцов с пленками полимера P1 по сравнению с образцами с пленками поли P2. Дифракционная эффективность ДР в 1-м порядке дифракции в случае образцов с пленами P1 составляла около ~ 0.2 %, а в случае образцов с пленками P2 ~ 0.1 %. Следует отметить, что при практическом применении сравнительно низкая дифракционная эффективность ДР компенсируется большим количеством порядков дифракции. Это имеет большое значение при использовании ДР в оптоволоконных или иных линях связи и в устройствах передачи информации.

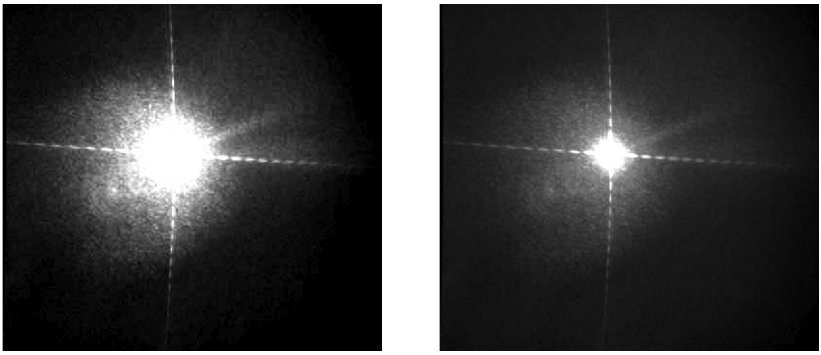


Рис.5.3. Фотографии экрана, на который спроецированы восстановленные изображения ДР при использовании He-Ne лазера (максимум излучения на длине волны 633 нм), записанные в образцах с пленками полимеров P2 (левая часть рисунка), и P1 (правая часть рисунка).

О поляризационной природе регистрируемых ДР свидетельствует достаточно заметное изменение интенсивности порядков дифракции при изменении ориентации поляризации лазерного луча. Отношение максимальной интенсивности к минимальной в образцах с пленками полимеров P1 достигает 5.

Таким образом, при создании оптически активных сред для записи поляризационно чувствительных ДР можно использовать новые полимеры P1. Такие среды имеют достаточно хорошие информационные характеристики, особенно следует отметить

низкий уровень «зашумленности» восстановленных ДР. Если учесть, что синтез этих полимеров есть менее сложным и имеет меньшую себестоимость по сравнению с Р2, можно считать их пригодными для практического применения в оптоволоконных и иных системах передачи информации. Низкая дифракционная эффективность восстановленных ДР на основе Р1 компенсируется чувствительностью к поляризации света и большим количеством порядков дифракции и низким уровнем шума.

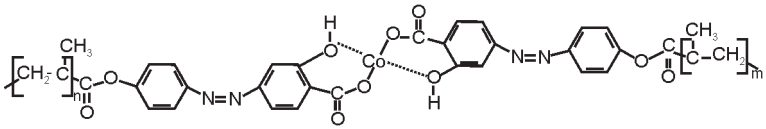
5.2. Среды для поляризационной голографии

ППК с мономерами азокрасителей или содержащие химически связанные с основной полимерной цепью азобензольные боковые группы обладают оптически активными свойствами, которые можно использовать для создания электрооптических модуляторов света [22, 23] и голографических регистрирующих сред [24 - 28]. Под действием линейно поляризованного света в этих пленках появляется наведенная поляризация, которая вызвана изменением концентраций *транс*- и *цис*-изомеров азобензольных групп. Этот эффект является определяющим для использования рассматриваемых материалов в качестве регистрирующих сред для поляризационной голографии [25 - 28], в которых можно достичь гигантской плотности записи информации [29]. Переориентация фотоиндуцированных дипольных моментов изомеров азобензольных групп под воздействием внешнего электрического и/или магнитного полей определяется наличием в составе пленок ионов металлов [22, 30, 31]. Таким образом, поликомплексы азобензола с металлами могут рассматриваться в качестве новых поляризационных голографических среда, характеристики которых могут изменяться посредством внешних воздействий, а именно – внешних полей. Однако до настоящего времени не изучен вопрос о возможности записи поляризационных голограмм в пленках поликомплексов азобензола с металлами.

В работе [24] исследована возможность записи голограмм в пленках поликомплекса 4-метакроилокси-(4’-карбокси-3’-гидрокси)-2-хлоразобензола с кобальтом при параллельной и ортогональной ориентациях поляризаций световых лучей. Показано, что эти пленки могут быть использованы в качестве регистрирующих сред для поляризационной голографии. Превышение дифракционной

эффективности голограмм в случае ортогональной поляризации по сравнению со случаем параллельной поляризации записывающих световых лучей связывается с особенностями структурной перестройки полимерной матрицы. Предполагается, что информационные характеристики исследуемых регистрирующих сред могут быть управляемыми внешними электрическими или магнитными полями из-за наличия в составе полимерных пленок магнитных ионов металла.

Для исследований в работе [24] был использован поликомплекс 4-метакроилокси-(4'-карбокси-3'-гидрокси)-2-хлоразобензола с кобальтом (ПА1-Co):



ПА1-Co

Образцы для исследований изготавливались в виде структур со свободной поверхностью: кварцевая подложка – пленка ПА1-Co. Пленки ПА1-Co приготовлялись путем полива раствора полимера в диметилсульфоксиде на кварцевые подложки, сушки в течении 24-х часов в термошкафу при температуре 80°С. Толщина пленок составляла 1.8 – 2.0 мкм. Запись голограмм плоского волнового фронта с пространственной частотой 1500 мм$^{-1}$ осуществлялась при использовании второй гармоники излучения твердотельного Nd^{3+}:YAG лазера с диодной накачкой с длинной волны излучаемого света λ = 532 нм. Соотношение интенсивностей лучей света в процессе записи было 1 : 1.3. Мощность излучения лазера 100 мВт, она изменялась с помощью нейтральных светофильтров. Величина дифракционной эффективности η голограммы плоского волнового фронта определялась как отношение интенсивности света в -1 порядке дифракции к интенсивности опорного луча [32]. Были измерены зависимости η от времени *t* после начала и завершения экспонирования голограммы. Эти зависимости сравнивались для случаев параллельной $E_1 || E_2$ и перпендикулярной $E_1 \perp E_2$ ориентаций векторов электрических дипольных моментов падающих опорной E_1 и объектной E_2 световых волн. Все измерения проведены при комнатной температуре.

В исследуемых образцах с пленками ПА1-Со зарегистрированы голограммы в случаях $E_1 \parallel E_2$ и $E_1 \perp E_2$. На рис. 5.4 представлены графики зависимости η от *t*. После записи голограмм происходит их релаксация. В случае $E_1 \parallel E_2$ величина η меньше, а время релаксации записанных голограмм больше, по сравнению со случаем $E_1 \perp E_2$ (рис.5.4, рис.5.5). В случае $E_1 \parallel E_2$ записанные голограммы сохраняются при комнатных температурах в течение нескольких месяцев и величина η не изменяется даже после нагрева регистрирующей среды до температуры 80°С, близкой к температуре стеклования ПА1-Со.

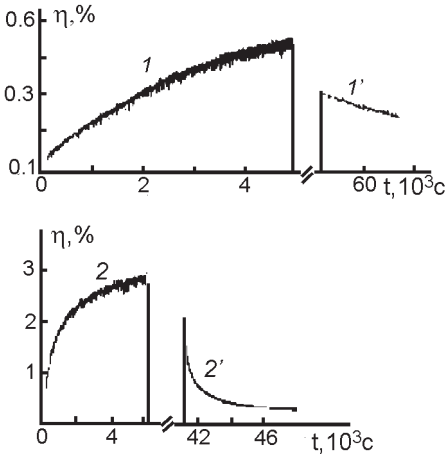


Рис.5.4. Кинетика записи (*1, 2*) и релаксации (*1', 2'*) голограммы в случае $E_1 \parallel E_2$ (*1, 1'*) и $E_1 \perp E_2$ (*2, 2'*). Кривые 1', 2' получены с использованием опорного луча после экспонирования и хранения регистрирующей среды в темноте.

Разницу во временах релаксации голограмм для случаев $E_1 \parallel E_2$ и $E_1 \perp E_2$ можно объяснить различием структурной перестройки полимерной матрицы, которая происходит в азополимерной пленке при интенсивной *транс- цис*-изомеризации боковых азобензольных групп. Такой эффект был обнаружен ранее [25 - 27, 33 - 35] и считается, что именно перестройка полимерной матрицы ответственна за большое время сохранения записанных голограмм [36]. Для случая $E_1 \perp E_2$ перестройка соседних участков полимерной цепи происходит в противофазе и поэтому суммарный эффект установления «долгоживущего» фотоиндуцированного анизотропного состояния полимерной матрицы значительно меньше, чем в случае $E_1 \parallel E_2$. Однако для случая $E_1 \perp E_2$ характерна более высокая разница концентрации фотоиизомеров азобензола в максимумах и минимумах интерференционного поля, формирующегося при сложении двух световых

пучков. Это связано с особенностями формирования скрытого изображения в поляризационно чувствительных регистрирующих средах [36], которыми и являются пленки ПА1-Со.

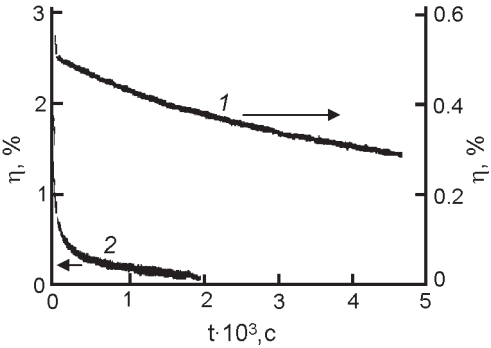


Рис.5.5. Кинетика релаксации голограмм в случае $E_1 \,||\, E_2$ (*1*) и $E_1 \perp E_2$ (*2*) при считывании опорным лучом. Время экспонирования $1.5 \cdot 10^3$ с.

Т.к. скрытое изображение представляет собой модуляцию коэффициента преломления в плоскости пленки, вызванную увеличением концентрации *цис*-изомеров азобензольных групп в объеме этой пленки под воздействием поглощаемого света, то основной причиной возникновения скрытого изображения есть модуляция записывающего светового поля. В случае $E_1 \perp E_2$ это - модуляция эллиптичности, а в случае $E_1 \,||\, E_2$ - модуляция интенсивности.

Для объяснения экспериментальных результатов рассмотрен случай взаимно перпендикулярной ориентации векторов поляризации двух линейно поляризованных световых пучков $e_1=E_1\exp[-i\varepsilon_1]$ и $e_2=E_2\exp[-i\varepsilon_2]$. Их разность фаз вдоль оси наблюдения X в плоскости образца, выражается следующим соотношением:

$$\gamma = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{4\pi}{\lambda} x \sin\theta \qquad (5.1)$$

где λ – длина волны возбуждающего света, θ – угол схождения световых пучков (рис.5.6, *а*), x – координата вдоль оси в плоскости образца. Поляризация суммарного светового пучка является в общем случае эллиптической [37] и описывается уравнением эллипса:

$$\frac{e_1^2}{E_1^2} + \frac{e_2^2}{E_2^2} - \frac{2e_1e_2}{E_1E_2}\cos\gamma = \sin^2\gamma \qquad (5.2)$$

Азимут α большой оси поляризационного эллипса и эллиптичность b/a определяются соответственно следующими соотношениями:

$$\alpha = \frac{1}{2}\,\mathrm{arctg}[(\mathrm{tg}2R)(\cos\gamma)] \tag{5.3}$$

$$b\,/\,a = \mathrm{tg}\beta \tag{5.4}$$

где $R = \mathrm{arctg}\left(\frac{E_2}{E_1}\right)$, $b = \frac{1}{2}\arcsin(2R\,|\sin\gamma|)$.

На рис.5.6, а показана пространственная структура светового поля, являющегося суперпозицией двух линейно поляризованных световых пучков со взаимно перпендикулярными ориентациями векторов поляризации и с различными соотношениями интенсивностей [38, 39]. Координата X нормирована на пространственный период. Как видно из этого рисунка, поляризация суммарного светового пучка изменяется вдоль выбранной координаты в плоскости образца от линейной через эллиптическую до циркулярной и обратно к линейной, но с другим углом ориентации большой оси поляризационного эллипса (рис. 5.6, *а*). Азимут α зависит от отношения амплитуд линейно поляризованных составляющих суммарного светового поля (рис.5.6, *б*), тогда как эллиптичность не зависит от этого отношения (рис.5.6, *в*).

В случае $E_1 \parallel E_2$ поляризация суммарного светового пучка однородна по поверхности образца. Рассмотрим пространственную структуру светового поля, представляющего собой суперпозицию двух линейно поляризованных световых пучков с $E_1 \parallel E_2$ и интенсивностями I_1, I_2. В этом случае, как и при сложении световых пучков с $E_1 \perp E_2$, разность фаз γ линейно поляризованных составляющих описывается соотношением (5.1), а распределение интенсивности суммарного светового поля на поверхности образца является следующим:

$$I = E_1^{\,2} + E_2^{\,2} + 2E_1E_2\cos\gamma\,. \tag{5.5}$$

На рис.5.7, *а* изображено распределение интенсивности суммарного светового поля на поверхности образца для случая $E_1 \parallel E_2$, а также представлена расчетная зависимость коэффициента модуляции интенсивности суммарного светового поля на поверхности

образца от соотношения амплитуд складывающихся линейно поляризованных компонент (рис.5.7, *б*).

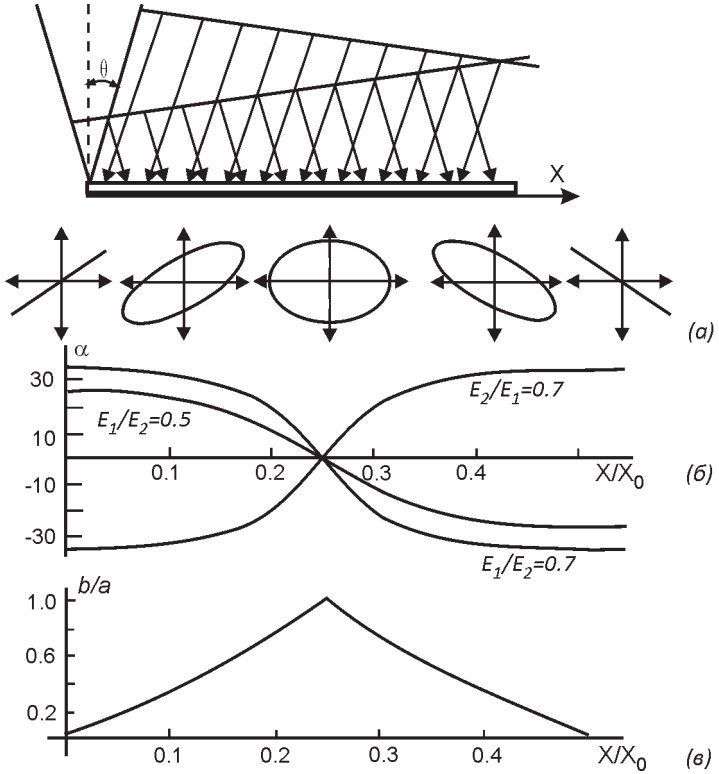


Рис.5.6. Модуляция состояния поляризации в интерференционной картине объектного и опорного лучей при $E_1 \perp E_2$ (*а*), пространственные изменения ориентации большой оси поляризационного эллипса (*б*) и эллиптичности (*в*).

В случае $E_1 \parallel E_2$ поляризация суммарного пучка линейна и параллельна поляризации складывающихся компонент. Однако коэффициент модуляции интенсивностей без строгого соблюдения условия $I_1 = I_2$ и абсолютной когерентности световых пучков меньше 1. Это уменьшает разницу концентраций *цис*-изомеров

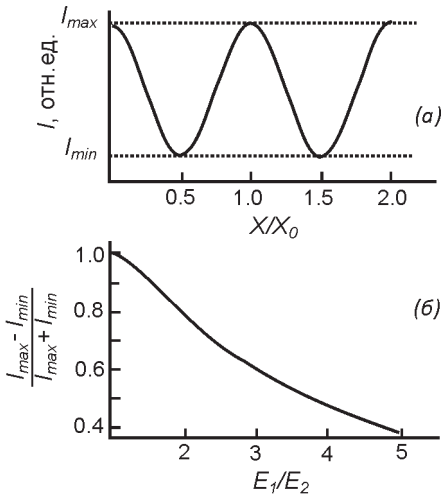


Рис.5.7. Распределение интенсивности суммарного светового поля на поверхности образца (*а*) и зависимость коэффициента модуляции интенсивности света от соотношения амплитуд линейно поляризованных компонент (*б*) для случая $E_1 || E_2$.

азобензольных групп вдоль оси *X* в регистрирующих средах на основе пленок ПА1-Со, и как следствие – уменьшает величину дифракционной эффективности η.

Для уточнения механизма записи поляризационных голограмм в пленках ПА1-Со в работах [40, 41] были проведены дополнительные исследования электрофизических, фотофизических и фотодиэлектрических свойств поликомплекса. Образцы готовили в виде структур со свободной поверхностью пленки ПА1-Со: стеклянная подложка – электропроводящий слой ITO – пленка ПА1-Со, и в виде сэндвич-структур: стеклянная подложка – электропроводящий слой ITO – пленка ПА1-Со – Ag. Толщина пленки ПА1-Со составляла 2 – 3 мкм. В образцах сэндвич-структуры измерялись плотность тока проводимости j_d и фототока j_{ph} в зависимости от постоянного электрического напряжения *U* и длины волны света λ, зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ и электрической емкости *C* от частоты *f* синусоидального переменного электрического напряжения с амплитудным значением 1 – 30 В без облучения и при облучении светом из области поглощения поликомплекса. Частота *f* изменялась от 80 до $2 \cdot 10^5$ Гц. Из результатов этих измерений были рассчитаны величины $\Delta tg\delta = (tg\delta_{ph} - tg\delta_0)/tg\delta_0$ и $\Delta C = (C_{ph} - C_0)/C_0$, где $tg\delta_{ph}$, C_{ph}, $tg\delta_0$ и C_0соответственно значения тангенса угла диэлектрических потерь и емкости после включения и до включения линейно поляризованного света. В качестве источника света использовались полупроводниковые светодиоды

с максимумом длины волны излучения λ = 455 нм и 655 нм. До попадания на образцы свет проходил через поляризатор. Кроме того, измерялась интенсивность I_s света излучения лампы накаливания, прошедшего через поляризатор, образец регистрирующей среды, второй поляризатор (анализатор) при угле 90° между плоскостями поляризации поляризатора и анализатора в зависимости от угла φ поворота плоскости образца регистрирующей среды. Все измерения проведены при комнатной температуре, при которой предполагается использование поляризационно-чувствительных регистрирующих сред.

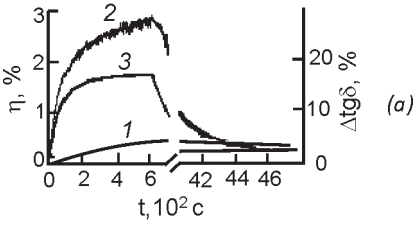
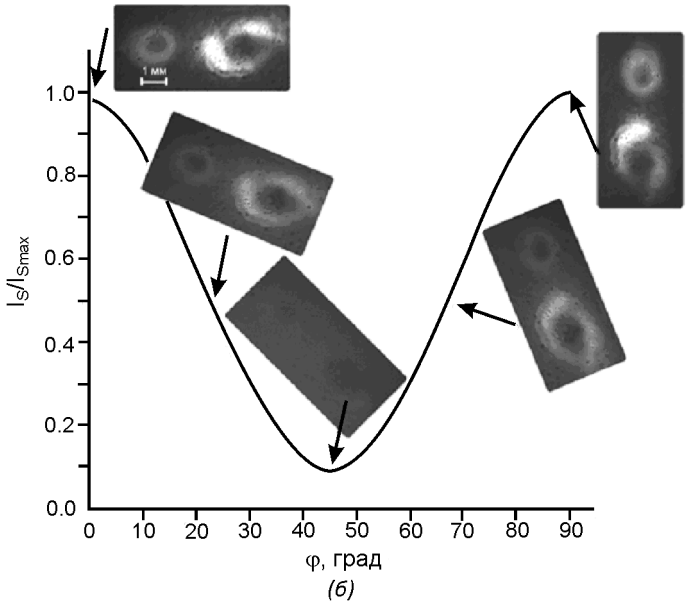


Рис.5.8. Кинетика (*а*) записи и релаксации (*1*, *2*) голограммы для $E_1 || E_2$ (*1*) и $E_1 \perp E_2$ (2), Δtgδ от *t* (*3*) при *f* = 1 кГц. Кривые *1*, *2* получены с использованием опорного луча. Фотографии (*б*) участка поверхности пленки ПА1-Со с записью 2-х голограмм при различных φ.



В образцах сэндвич-структуры при использовании светодиода с λ= 655 нм не обнаружен эффект фотопроводимости и влияния света на tgδ и *C*. При использовании светодиода с λ= 455 нм величина j_{ph} < 10 % от j_d, но под действием линейно поляризованного света существенно увеличиваются tgδ и *C* (рис.5.9). Кинетика изменения tgδ после включения и выключения света коррелирует с изменением η (рис.5.8, *а*). Обнаруженная особенность сохраняется при различных частотах *f* (рис.5.9).

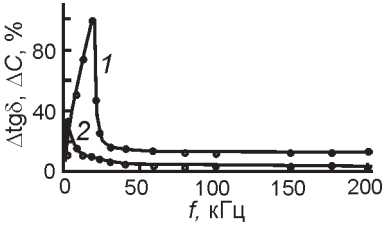


Рис.5.9. Графики зависимостей Δtgδ (*1*) и Δ*C* (*2*) от *f* в образце с пленкой ПА1-Co при использовании светодиода с λ = 455 нм и поляризатора.

Поскольку фотопроводимость пленок исследуемого поликомплекса незначительна, а под действием линейно поляризованного света наблюдается изменение диэлектрических характеристик, то согласно [43] можно считать, что под действием линейно поляризованного света из области поглощения изомеров азобензольного хромофора происходит *транс-цис*-изомеризация азобензольных фрагментов и изменяется соотношение концентрации фрагментов с различными дипольными моментами. Разницу времен релаксации записи голограмм для $E_1 \parallel E_2$ и $E_1 \perp E_2$ можно объяснить различием структурной перестройки полимерной матрицы, которая происходит в пленке ПА1-Co при интенсивной *транс-цис*-изомеризации боковых азобензольных групп. Такой эффект был обнаружен ранее [44 - 47] и считается, что именно перестройка полимерной матрицы ответственна за возможность длительного хранение записанных голограмм [48]. Для $E_1 \perp E_2$ перестройка соседних участков полимерной цепи происходит в противофазе, поэтому суммарный эффект установления «долгоживущего» фотоиндуцированного анизотропного состояния полимерной матрицы значительно меньше, чем для $E_1 \parallel E_2$. При $E_1 \parallel E_2$ все азобензольные группы, участвующие в фотоизомеризации, ориентируются строго в одном направлении. В этом случае появляется сила, действующая на основную полимерную цепь также строго в одном направлении. При большой интенсивности света происходит

передача тепловой энергии от возбужденных азобензольных групп на основную полимерную цепь, что способствует структурной перестройке этой цепи. Однако для $E_1 \perp E_2$ характерна большая разница концентрации фотоизомеров азобензола в максимумах и минимумах интерференционного поля, формирующегося при сложении двух световых пучков.

Пленки поликомплексов азобензола с металлами могут быть использованы для записи и длительного хранения поляризационных голограмм. Возможность записи голограмм определяется не фотогенерацией носителей заряда, а изменением концентрации *транс*- и *цис*-изомеров. Для длительного хранения поляризационных голограмм следует использовать оптические схемы с $E_1 \parallel E_2$, для которых формируется оптическая анизотропия в ГРС из-за структурной перестройки полимерных цепей. Наличие координированных магнитных ионов металлов может быть еще одним преимуществом ГРС для поляризационной голографии, т.к. открывает дополнительную возможность управления световыми пучками с помощью внешних электрического и/или магнитного [49] полей.

Литература к главе 5

1. Kobsa H. Rearrangement of aromatic esters by ultraviolet radiation // J. Org. Chem. 1962.- V.27, N7.- P.2293.
2. Anderson J.C., Reese C.B. Photo-induced fries rearrangements // Proc. Chem. Soc.- 1960.- June.- P.217.
3. Frechet J. Tessier T. Poly[p-(formyloxy)styrene]: synthesis and radiation- induced decarbonylation // Macromolecules.- 1985.- V.18, N3.- P.317.
4. Li S., Guillet J. Studies of the photo-fries reaction in solid poly(phenyl acrylate) // Macromolecules.- 1977.- V.10, N4.- P.840.
5. Merle-Aubry L., Holden D., Merle Y., Guillet J. Photophysics and photochemistry of naphthyl ester polymers in solution // Macromolecules.- 1980.- V.13, N5.- P.1138.
6. Hofler T., Grieber T., Gstrein X., Trimmel G., Jakopic G., Kern W. UV reactive polymers for refractive index modulation based on the photofries rearrangement // Polymer.- 2007.- V.48.- P.1930.
7. Gupta A., Liang R., Moacanin J., Goldbeck R., Kliger D. Photochemical processes in polymeric systems. 2. Photochemistry of a polycarbonate

of bisphenol A in solution and in the solid phase // Macromolecules.- 1980.- V.13, N2.- P.262.
8. Vallon S., Drevillon B., Poncin-Epaillard F., Klemberg-Sapieha J.E., Martinu L. Argon plasma treatment of polycarbonate: in situ spectroellipsometry study and polymer characterizations // J. Vac. Sci. Technol. A.- 1996.- V.14, N6.- P.3194.
9. Syromyatnikov V., Vretik L., Yaroshchuk O., Zakrevskyy Yu., Kim T.M., Jo J.H., Kim J.Y., Kim S.H. Naphthalene containing polymers as new photoaligning materials for LCs // Mol. Cryst. Liq. Cryst.- 2001.- V.368.- P.543.
10. Vretik L., Syromyatnikov V., Zagniy V., Savchuk E., Yaroshchuk O. Photochemistry of bis-methacrylic polymers and alignment of liquid crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst.- 2008.- V.486.- P.57.
11. Vretik L., Syromyatnikov V., Zagniy V., Paskal L., Savchuk O., Yaroshchuk O., Dolgov L., Kyrychenko V., Lee C.-D. Polymethacryloylaminoarylmethacrylates: new concept of photoalignment materials for liquid crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst.- 2007.- V.479.- P.121.
12. Vretik L., Paskal L., Syromyatnikov V., Zagniy V., Savchuk O., Dolgov L., Yaroshchuk O. New photoalignment materials in LCD's development: liquid crystal pretilt angle variations by using fluoroalkylmethacrylates // Mol. Cryst. Liq. Cryst.- 2007.- V.468.- P.173.
13. Kyrychenko V., Smolyakov G., Zagniy V., Vretik L., Paskal L., Syromyatnikov V., Yaroshchuk O. Photochemistry of bis-methacrylic polymers and alignment of liquid crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst.- 2008.- V.496.- P.278.
14. Vretik L., Kyrychenko V., Smolyakov G., Yaroshchuk O., Zagniy V., Gavrilko T, Paskal L., Syromyatnikov V. Photochemical transformations in bis-methacrylic polymers for liquid crystal photoalignment: IR spectroscopy studies // Mol. Cryst. Liq. Cryst.- 2011.- V.536.- P.224.
15. Griesser T., Höfler T., Jakopiec G., Belzik M., Kern W., Trimmel G. Refractive index modulation in polymers bearing photoreactive phenyl and naphthyl ester units using different UV wavelengths // J. Mater. Chem.- 2009.- V.19.- P.4557.
16. T. Griesser, J.-C. Kuhlmann, M. Wieser, W. Kern, G. Trimmel. UV induced Modulation of the Refractive Index and the Surface Properties of Photoreactive Polymers bearing N-phenylamide Groups // Macromolecules.- 2009.- V.42.- P.725.

17. Klepp J, Pruner C., Tomita Y, Mitsube K, Geltenbort P., Fally M. Holographic gratings for slow-neutron optics // Appl. Phys. Lett.- 2012.- V.100.- P.214104.
18. Вретик Л.А., Загний В.В., Николаева Е.А., Студзинский С.Л., Давиденко Н.А. Поляризационно чувствительная оптическая середа. Патент Украины на изобретение № 105850, опубл. 25.06.2014, бюл. № 12.
19. Вретик Л.А., Загний В.В., Сиромятников В.Г., Гуменюк Л.Н., Студзинский С.Л., Давиденко Н.А. Поляризационно чувствительная оптическая середа. Патент Украины на изобретение № 105851, опубл. 25.06.2014, бюл. № 12.
20. Vretik L.O., Davidenko N.A., Davidenko I.I., Syromyatnikov V.G., Studzinsky S.L., Zagnij V.V. Medium for polarization-sensitive diffraction gratings // Appl. Opt.- 2014.- V.53.- P.B192.
21. Vretik L., Yaroshchuk O., Zagniy V., Kyrychenko V., Syromyatnikov V. // In book “Liquid Crystalline Organic Compounds and Polymers as Materials of the XXI Century: From Synthesis to Applications”, Editor: Agnieszka Iwan // India, Transworld Research Network, T.C. 37/661 (2), Fort P.O., Trivandrum-695 023 Kerala, 2011.
22. Давиденко И.И., Давиденко Н.А., Савченко И.А., Сыромятников В.Г. Электро- и магнитооптические свойства пленок поликомплексов 4-метакрилоилокси-(4’карбокси-3’-окси)азобензола с металлами. // Журнал прикладной спектроскопии.- 2005.- Т.72, №4.- С.499
23. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А., Попенака А.Н., Яндюк А.А. Оптические, электро- и фотофизические свойства пленок поликомплексов производных азобензола с кобальтом // Оптика и спектроскопия.- 2006.- Т.101, №6.- С.966.
24. Давиденко Н.А., Савченко И.А., Давиденко И.И., Попенака А.Н., Шумелюк А.Н., Бедарев В.А. Запись голограмм и электрооптический эффект в полимерах и поликомплексах производных азобензола с кобальтом // ЖТФ.- 2007.- Т.77, №4.- С.60.
25. Uraev D.V., Shmalhausen V.I., Simonov A.N., Shibaev V.P., Stakhanov A.I. Photoreversible holographic recording in azo-dye-containing polymer films // Proc. SPIE.- 2003.- V.5135.- C.142.
26. Simonov A.N., Uraev D.V., Shibaev V.P., Kostromin S.G. Photoreversible optical data recording in films of amorphous azo dye-containing polymers // Quantum Electronics.- 2002.- V.32, N2.- C.143.

27. Simonov A.N., Uraev D.V., Kostromin S.G., Shibaev V.P., Stakhanov A.I. Polarization-controlled optical recording in the films of azocontaining amorphous polymers // Laser Physics.- 2002.- V.12.- P.1294.
28. Петрова С.С., Шавердова В.Г. Фотоанизотропная композиция с расширенным спектральным диапазоном анизотропии // ЖТФ.- 2004.- Т.74, №6.- С.123.
29. Какичашвили Ш.Д. Поляризационная голография. Л.: Наука, 1989.
30. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А. Электро- и фотофизические свойства пленок поликомплекса азобензола с кобальтом // Химия высоких энергий.- 2007.- Т.41, №1.- С.41.
31. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Успехи и проблемы фронтальной полимеризации металлосодержащих мономеров // Высокомол. соединения. Серия А.- 2004.- Т.48.- С.437.
32. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография // М., Мир, 1973.
33. Xu M., de Boer D.K.G., van Heesch C.M., Wachters A.J.H., Urbach H.P. Photoanisotropic polarization gratings beyond the small recording angle regimeю // Optics Express.- 2010.- V.18, N.7.- P.6703.
34. Freiberg S., Lagugne-Labarthet F., Rochon P., Natansohn A. Synthesis and characterization of a series of azobenzene-containing side-chain liquid crystalline polymers // Macromolecules.- 2003- V.36.- P.2680.
35. Cojocariu C., Rochon P. Thermotropic side-chain liquid crystalline copolymers containing both mono- and bisazobenzene mesogens: synthesis and properties // Macromolecules.- 2005.- V.38.- P.9526.
36. Ono H., Kawatsuki N. Polarization holographic device using photoreactive polymer LCs // Advances in Technology of Materials and Materials Processing. – 2005. – V.7, N1. – P.9.
37. Шерклифф У. Поляризованный свет // М., Мир, 1965.
38. Davidenko I.I. Crystal and polymer polarization sensitive photoactive media // Optical materials.- 2012.- V.34, N4.- P.679.
39. Давиденко И.И. Информационные среды // Киев, Киевский университет имени Тараса Шевченко, 2010.
40. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Павлов В.А., Попенака А.Н., Савченко И.А., Шумелюк А.Н. Запись поляризационных голограмм в пленках поликомплекса азобензола с кобальтом // Оптический журнал.- 2008.- Т.75, №8.- С.65.
41. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Попенака А.Н., Савченко И.А.,

Шумелюк Ф.Н. Пленки поликомплексов замещенного азобензола с кобальтом для поляризационной голографии // ЖПС.- 2007.- Т.74, №6.- С.830.
42. Ураев Д.В. Динамика поляризационно-оптической записи в пленках азосодержащих полимеров // Автореферат к. физ.-мат. н., Москва, 2005.
43. Galarreta B.C., Rupar I., Young A., Lagugné-Labarthet F. Mapping hot-spots in hexagonal arrays of metallic nanotriangles with azobenzene polymer thin films // J. Phys. Chem. C.- 2011.- V.115, N31.- P.15318.
44. Cojocariu C., Rochon P. Thermotropic cidechain liquid crystaline copolymers containing mono- and bisazobenzene mesogens: sinthesis and properties // Macromolecules.- 2005. V.38.- P.9526.
45. Yu H. Dancing with light: advances in photofunctional liquid-crystalline materials // CRC Press, 2015.
46. Bregg R.K. Leading edge polymer research // Nova Science Publishers, 2006.
47. Che P, He Y, Wang X. Hyperbranched azo-polymers synthesized by azo-coupling reaction of an AB2 monomer and postpolymerization modification // Macromolecules.- 2005.- V.38, N1.- P.8657.
48. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Savchenko I.A., Popenaka A.N., Baath L.B. Electro-optical effect in films of azobenzene polycomplexes with cobalt // Journal of Applied Physics.- 2008.- V.103, N9.- P.094223.
49. Давиденко И.И., Давиденко Н.А., Савченко И.А., Сыромятников В.Г. Электро- и магнитооптические свойства пленок поликомплексов 4-метакрилоилокси-(4’карбокси-3’-окси)азобензола с металлами // ЖПС.- 2005.- Т.72, №4.- С.499.

Глава 6 Среды для электро-оптических модуляторов

Для амплитудной модуляции световых потоков в информационных технологиях могут использоваться электро-оптические модуляторы. Принцип их работы часто основан на изменении угла ориентации поляризации света, проходящего через соответствующий оптический элемент. Это является результатом изменения электрического поля, приложенного к активной части такого элемента. Одной из возможностей реализации этого принципа работы есть использование в качестве активного элемента пленок полимерных композитов, в которых под действием электрического поля создается оптическая анизотропия. Примеры сред на основе пленочных полимерных композитов для электрооптических модуляторов приведены в настоящей главе.

6.1. Деполяризация света в слоях $SnO_2 : In_2O_3$

Слои ITO, нанесенные на стеклянные или лавсановые основы, используются в качестве электродов жидкокристаллических [1] и электролюминесцентных дисплеев [2], фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии [3], фоторефрактивных устройств оптоэлектроники [4], ГРС [5], а также могут быть использованы в качестве электродов в электрооптических модуляторах, поскольку эти слои прозрачны в видимом спектральном диапазоне, обладают высокой электропроводностью и хорошей адгезией к используемым подложкам. Для голографической интерферометрии и неразрушающего контроля качества металлических конструкций и деталей машин применяется ФТП способ записи голограмм на ППК [5, 6] (Глава 3). В случае использования ГРС для ФТП способа голограмм с гибкой (например, лавсановой основой) для скоростной записи голограмм гибкую основу также подогревают пропусканием импульсов электрического тока через другой слой ITO, нанесенный на прозрачную стеклянную пластину, по которой происходит перемещение гибкой основы ГРС. При записи или восстановлении

голограммы лазерный луч проходит через подложку с разогреваемым слоем ITO и слой ITO в составе ГРС. Так как лазерный луч когерентен и линейно поляризован, то для передачи информационного поля без искажений, ГРС не должна влиять на параметры этого поля.

Однако в работе [7] было обнаружено, что слои ITO способны вносить искажения информационного поля, связанные с их деполяризующими свойствами, характерными для фазово-неоднородных слоев [8]. В [7, 9] были обнаружены эффекты деполяризации проходящего света при пропускании импульсов электрического тока через электропроводящие ITO слои, которые нанесены на плоскопараллельные стеклянные подложки и используются в качестве электродов оптоэлектронных устройств. Эти эффекты могут быть связаны с изменением структуры слоев ITO при их нагреве джоулевым теплом, что вызывает искажения информационного поля при передаче оптической информации.

Для исследований использовали образцы в виде плоских стеклянных подложек размером 50x40 мм^2 и толщиной 1.2, 2.2, 3.2 мм с нанесенными на их поверхности слоями ITO. Вдоль узких краев подложек на поверхность слоев ITO наносили серебряные электрические контакты для подключения к прижимным контактам при пропускании импульсов электрического тока, соответствующих импульсам стирания голограмм в ФТП способе записи информации. Толщина слоев ITO была от 700 Å до 3000 Å, их поверхностное сопротивление составляло от 10 – 50 Ом/квадрат. Для пропускания импульсов электрического тока использовали устройство управление работой ГРС [6, 10], применяемое вместе с исследуемыми образцами стеклянных подложек со слоями ITO для регистрации голограмм ФТП способом. Длительность одного импульса тока составляла 90 мс. При этом в слое ITO выделялась энергия ~ 10 – 110 Дж. Эксперименты проводились посредством измерения интенсивности света I, прошедшего через поляризатор P_1, стеклянную подложку со слоем ITO и поляризатор P_2 (анализатор). Угол θ между плоскостями поляризации P_1 и P_2 изменяли от 0 до 90°. В качестве источника света использовалась лампа накаливания с монохроматором. Направление распространения светового луча было перпендикулярным плоскостям P_1, P_2 и исследуемого образца. Величину интенсивности света, попадающего на поверхность P_1, изменяли с помощью нейтральных

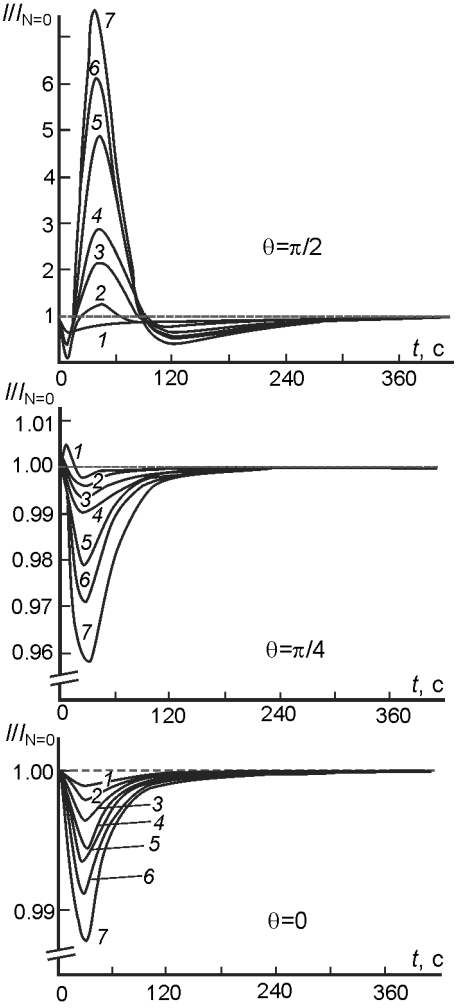


Рис.6.1. Временные зависимости $I/I_{N=0}$ для разных значений θ и N = 1 (*1*), 3 (*2*), 5 (*3*), 10, (*4*), 15 (*5*), 20 (*6*), 25 (*7*) на длине волны света λ = 650 нм в образце с толщиной стеклянной подложки 2.2 мм

светофильтров в пределах от 1 до $1 \cdot 10^3$ Вт/м^2. Измерялись зависимости $I/I_{N=0}$ от времени t после пропускания импульсов тока в слое ITO с временным интервалом 1 с, от угла θ, числа N импульсов тока, длины волны света излучения в диапазоне от 400 до 900 нм, где $I_{N=0}$ – интенсивность света I при температуре T = 293 К до пропускания импульсов тока. Кроме того, в диапазоне температуры 293 – 395 К определялась степень поляризации света $\Pi = |(I_{\parallel} - I_{\perp})/(I_{\parallel} + I_{\perp})|$ [9], прошедшего через подложку со слоем ITO, где $I_{\parallel} = I_{N=0}$ при θ = 0, $I_{\perp} = I_{N=0}$ при θ = 90°. В последнем случае использовался термостат с оптическими окнами, а температура подложки контролировалась с помощью термопары, находящейся в контакте с поверхностью подложки.

В случае неполяризованного света, прошедшего через исследуемые образцы со слоями ITO, пропускание импульсов электрического тока не приводит к заметному изменению I. При использовании источника света с поляризатором P_1 наблюдается изменение интен-

сивности света, прошедшего через образец и анализатор P_2. На рис. 6.1 представлены типичные графики временных зависимостей $I/I_{N=0}$ для разных значений N и θ.

После пропускания импульсов электрического тока через слой ITO величина I при θ = 90° вначале уменьшается, а затем увеличивается и с ростом N это увеличение может достигать более порядка первоначальной величины. При уменьшении θ наблюдается обратный характер временной зависимости $I/I_{N=0}$. Эти эффекты обратимы и после остывания образца и релаксации I до своего начального значения пропускание импульсов тока вызывает те же изменения прошедшего света. Релаксация I после выключения импульсов электрического тока и достижения максимума изменения происходит по экспоненциальному закону с постоянной времени 200 – 300 с, которая больше для образцов с толстой стеклянной подложкой и определяется естественным отводом тепла от слоев ITO. Эффекты изменения $I/I_{N=0}$ не зависят от ориентации плоскости поляризации падающего света относительно направления распространения электрического тока в слое ITO, т.е. от угла поворота плоскости образца относительно направления распространения падающего

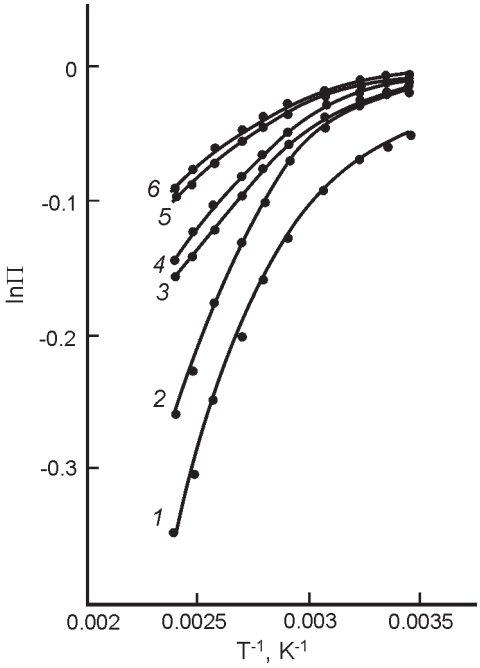


Рис.6.2. Графики зависимостей lnΠ от T^{-1} в образце с толщиной стеклянной подложки 2.2 мм и слоем ITO с поверхностным электрическим сопротивлением 20 Ом/квадрат для λ=404 (*1*), 434 (*2*), 534 (*3*), 604 (*4*), 704 (*5*), 804 (*6*) нм.

света. Эти эффекты характерны для образцов с различной толщиной слоев ITO, полученных разными методами и производителями, во всем исследованном диапазоне I_0 и λ.

Поскольку деполяризующее действие слоев ITO не зависит от направления распространения электрического тока, то можно считать, что оно не связано с одномерным движением электронов при прохождении импульсов электрического тока или с особенностями зонного строения полупроводника ITO. Можно предположить, что наблюдаемые эффекты деполяризации света связаны с обратимыми структурными перестройками слоев ITO, происходящими при выделении в них джоулевого тепла. Дополнительным основанием для такого предположения являются результаты измерений зависимости $\ln\Pi$ от T^{-1} с использованием света различной длины волны (рис.6.2). Для стеклянных подложек без слоев ITO не обнаружено влияние температуры на I и Π во всем исследуемом спектральном диапазоне а изменение оптической плотности подложек с ITO при изменении λ не более 15 %.

Известно [11 - 14], что оптико-геометрические параметры фазово-неоднородных слоев являются суперпозицией внешней (шероховатой) и внутренней (растрескивание, электрические домены, дислокации и др.) составляющих. Так как графики зависимостей $\ln\Pi$ от T^{-1} нелинейны (рис.6.2), то уменьшение Π с ростом температуры нельзя объяснить увеличением концентрации моноэнергетических и равновеликих доменов или дислокаций структуры слоя ITO. С другой стороны, увеличение значений Π и усиление зависимости Π от температуры при уменьшении λ (рис.6.2), указывают на увеличение с ростом T

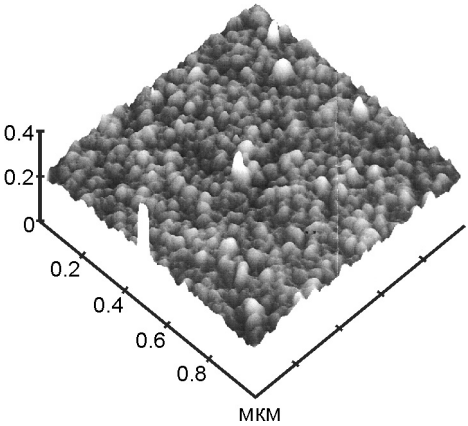


Рис. 6.3. AFM изображение поверхности слоя ITO, нанесенного на стеклянную подложку.

концентрации или размеров наноцентров деполяриризации света, находящихся преимущественно на поверхности раздела слоя ITO [15, 16]. На рис.6.3 представлено AFM изображение поверхности слоя ITO, нанесенного на стеклянную подложку.

Z-компонента неоднородностей на поверхности слоя ITO может превышать 10 нм. Вполне вероятно, что с ростом температуры могут увеличиваться линейные размеры неоднородностей и это может быть причиной обнаруженного эффекта деполяризации света.

Корреляции зависимостей $I/I_{N=0}$ от t, T (рис.6.1) и зависимостей Π от T (рис.6.2) позволяют считать, что деполяризация света происходит в слоях ITO в основном на их поверхностях. Это явление в большей степени проявляется при увеличении количества импульсов тока N и температуры. Ввиду того, что слои ITO широко применяются в современных оптоэлектронных устройствах, представляется необходимым учет обнаруженных их деполяризующих свойств.

6.2. Оптические, электро- и фотофизические свойства пленок поликомплексов производных азобензола

ППК, содержащие добавки азокрасителей [17 - 19] или азобензольные боковые группы [20 - 23], в настоящее время представляют интерес с точки зрения возможностей их использования в качестве оптических активных сред, в частности – как поляризационно-чувствительных сред для регистрации оптических голограмм [24]. Под действием линейно поляризованного света, поглощаемого азобензольными группами и приводящего к изменению изомерных структур, в пленках появляется наведенная поляризация. Фотоиндуцированная поляризация при комнатной температуре может сохраняться достаточно долго. Изменение наведенной поляризации возможно внешним тепловым или механическим воздействием, при облучении светом, во внешних электрическом или магнитном полях. Во внешнем электрическом поле происходит поворот дипольных моментов и иногда наблюдается эффект фотопроводимости, обусловленный фотогенерацией носителей заряда, что позволяет использовать такие материалы в ксерографии [22]. Для усиления эффекта влияния магнитного поля полимерные композиции приготавливаются либо на основе металлосодержащих мономеров [25 - 27], либо с добавкой магнитных наночастиц [28 - 31]. Так как

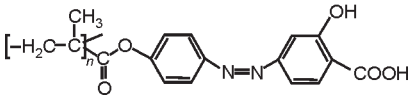
механизм влияния электрического и магнитного полей связан с возникновением сил, ориентирующих дипольные моменты азосоединений [32 - 34], то можно предположить, что электрооптические эффекты должны проявляться в полимерах с азогруппами и ионами металлов, химически связанными с полимером.

Авторами работы [35] впервые были синтезированы поликомплексы азобензола с кобальтом и с различным дипольным моментом азобензола. Впервые обнаружено изменение знака влияния внешнего электрического поля на пропускание поляризованного света пленками поликомплексов с разными дипольными моментами азобензола. Изменение пропускания монохроматического света во внешнем электрическом поле в пленках органических полимеров может быть связано с возникновением фоторефрактивного эффекта [36] из-за фотогенерации носителей заряда и образования ионов органических молекул. Этот механизм влияния электрического поля на пропускание света есть альтернативным механизму, связанному с переориентацией дипольных моментов азобензола. Поэтому целью работы [35] было исследование оптических и фотофизических свойств пленок таких поликомплексов и их зависимости от наличия в их составе ионов металла при различных дипольных моментах изомеров азобензольных групп, а также создание адекватной модели влияния электрического поля на пропускание пленками монохроматического поляризованного света.

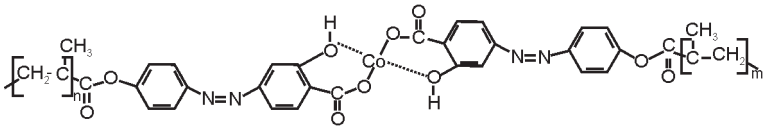
В пленках, полученных из специально созданных поликомплексов, исследовали: 1) спектры поглощения и их изменение во внешнем электрическом поле для выяснения роли ионов кобальта и дипольных моментов изомеров азобензола; 2) электропроводность и фотопроводимость для изучения вопроса о возможном влиянии фотогенерации носителей заряда на пропускание света; 3) величину и время изменения интенсивности прошедшего поляризованного монохроматического света после включения внешнего электрического поля для определения параметров моделирования при расчетах в предложенной феноменологической модели наблюдаемых эффектов.

Для исследований впервые были синтезированы полимер поли-4-метакрилоилокси-(4’-карбокси-3’-окси)азобензола (A1) и поликомплекс 4-метакрилоилокси-(4’-карбокси-3’-окси)азобензола с кобальтом (A1-Co), а также их структурные аналоги (A2) и (A2-Co)

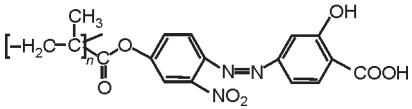
с нитрогруппой в азобензольном фрагменте, которая увеличивает дипольный момент этого фрагмента:



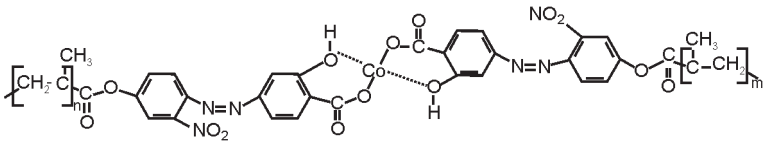
A1



A1-Co



A2



A2-Co

Образцы для исследований были приготовлены в виде структур со свободной поверхностью (стеклянная подложка – ITO – полимерная пленка) и сэндвич-структур (стеклянная подложка – ITO – полимерная пленка – пленка Al или Ag). Толщина полимерных пленок составляла 1 – 2 мкм.

В образцах со свободной поверхностью полимерных пленок измерялись: спектры оптической плотности *D* этих пленок в диапазоне длин волн света λ = 350 – 900 нм; величина I_E/I_0, где I_0 и I_E – соответственно интенсивности монохроматического света, прошедшего через образец до и после включения внешнего электрического поля. Для облучения образцов использовался как неполяризованный, так и

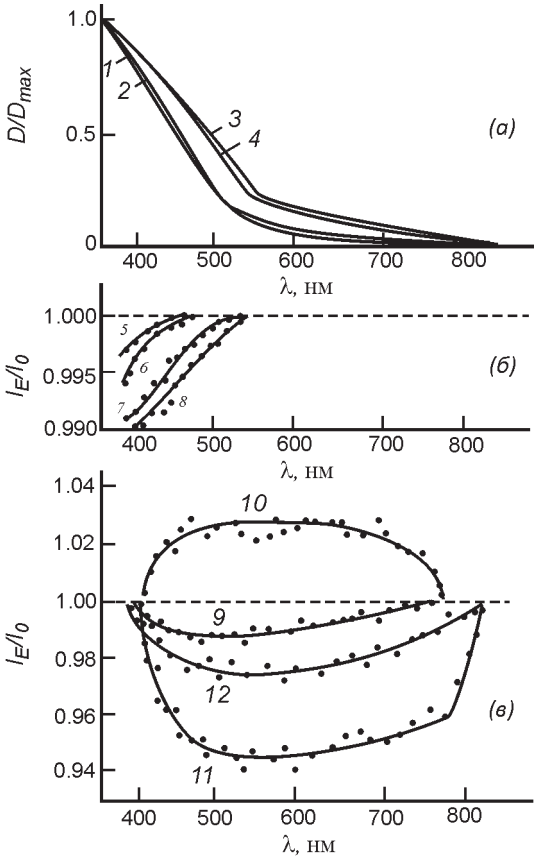


Рис.6.4. Спектры оптической плотности (*а*) полимерной пленки A1 (*1*), A1-Co (*2*), A2 (*3*), A2-Co (*4*). Зависимости I_E/I_0 от λ (*б*), измеренные в неполяризованном свете в свежеприготовленных образцах с пленками A1 (*5*), A1-Co (*6*), A2 (*7*), A2-Co (*8*). Зависимости I_E/I_0 от λ (*в*), измеренные при θ = 90° в образцах с пленками A1 (*9*), A1-Co (*10*), A2 (*11*), A2-Co (*12*) после их облучения в течении 60 мин. линейно поляризованным светом.

поляризованный свет. Во втором случае образец помещался между двумя поляризаторами. Электрическое поле с напряженностью E = $1 \cdot 10^8$ В/м в полимерной пленке создавалось с помощью коронного электрического разряда в специальном устройстве [37]. Величина I_E/I_0 определялась в зависимости от времени t облучения образца светом и времени после этого облучения, длины волны λ света из длинноволнового края поглощения полимерных пленок, угла θ между направлениями осей поляризации поляризатора и анализатора.

Образцы сэндвич-структуры использовались для измерений плотности темнового тока j_d и фототока j_{ph} при их облучении монохроматическим светом со стороны электрода ITO. Величина j_{ph} измерялась в режиме фотосопротивления как добавка к j_d,

появляющаяся в процессе облучения светом. Напряженность *E* электрического поля в образцах сэндвич-структуры изменяли в диапазоне 0 – $2 \cdot 10^8$ В/м. Все измерения проводились при комнатной температуре.

На рис.6.4, *а* представлены спектры поглощения исследуемых полимеров. В видимой области света поглощение определяется фотовозбуждением азобензольных групп и мало чувствительно к наличию ионов металлов в составе полимера. Батохромный сдвиг полосы поглощения при переходе от А1 и А1-Со к А2 и А2-Со связан с наличием нитрогруппы в хромофоре, которая из-за акцепторных свойств способна понижать энергию возбужденных состояний органических красителей [38].

После включения внешнего электрического поля интенсивность неполяризованного света, прошедшего через образец с пленкой исследуемых соединений, уменьшается (рис.6.4, *б*), а после выключения поля восстанавливается до первоначального значения. Кинетику изменения интенсивности света от I_0 до I_E и после выключения электрического поля можно описать простыми соотношениями:

$$I(t) = I_0 + (I_E - I_0)(1 - \exp(-t/\tau_E)), \quad (6.1)$$

$$I(t) = I_0 + (I_E - I_0)\exp(-t/\tau_E)), \quad (6.2)$$

где постоянная времени τ_E составляет 60 ± 10 с для А1, А1-Со и 150 ± 10 с для А2, А2-Со. Влияние электрического поля больше для А2, А2-Со по сравнению с А1, А1-Со. Оно уменьшается с ростом λ и не наблюдается для $\lambda > 560$ нм.

Влияние внешнего электрического поля на пропускание света исследуемыми образцами становится более существенным, если эти образцы были предварительно облучены поляризованным светом из области поглощения азобензольных групп ($\lambda < 550$ нм). Наиболее сильное изменение I_0 при включении внешнего электрического поля наблюдается после облучения образцов светом, прошедшим через поляризатор, в течении времени $t > 30$ с и при использовании анализатора с $\theta = 90^o$ [37]. На рис.6.4 (*в*) представлены графики спектральные зависимости I_E/I_0, измеренные для $\theta = 90^o$ после длительного облучения образцов поляризованным светом с $\lambda < 550$ нм. Из сравнения графиков зависимостей на рис.6.4 (*б*) и 6.4 (*в*) следует,

что после длительного облучения поляризованным светом влияние внешнего электрического поля на пропускание света усиливается в длинноволновой области поглощения исследуемых соединений. Причем включение внешнего электрического поля приводит к увеличению интенсивности прошедшего света при $\theta = 90^o$ для образцов с пленками A1, A2, A2-Co и к ее уменьшению для образцов с пленками A1-Co. Постоянные времени изменения интенсивности света после включения и выключения внешнего электрического поля, измеренные из графиков зависимостей I_E/I_0 от t (рис. 6.5), близки к τ_E в соотношениях (6.1) и (6.2) для случая использования неполяризованного света.

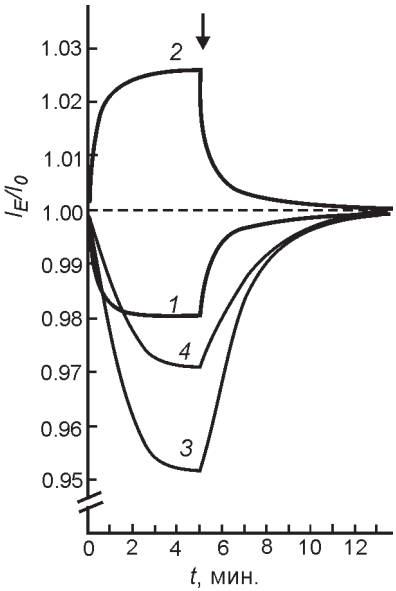


Рис.6.5. Графики зависимости I_E/I_0 от времени t после включения внешнего электрического поля и его выключения (момент выключения поля указан вертикальной стрелкой), измеренные для $\theta = 90^o$ и λ = 544 нм в образцах с пленками A1 (*1*), A1-Co (*2*), A2 (*3*), A2-Co (*4*) после их облучения в течении 60 мин. линейно поляризованным светом.

В образцах сэндвич-структуры после включения электрического поля и установления квазистационарного тока j_d наблюдается увеличение тока проводимости под действием облучения светом (рис.6.6).

Величина фототока j_{ph} уменьшается с увеличением λ пропорционально изменению спектра поглощения полимерной пленки, линейно зависит от интенсивности падающего света, не зависит от типа контакта Al или Ag и полярности приложенного к ним электрического напряжения. Зависимости j_d и j_{ph} от E представлены на рис.6.7 в двойном логарифмическом масштабе.

Величина j_d и j_{ph} больше для образцов с пленками A2, A2-Co в сравнении с A1, A1-Co. Поскольку графики на рис. 6.7 можно аппроксимировать

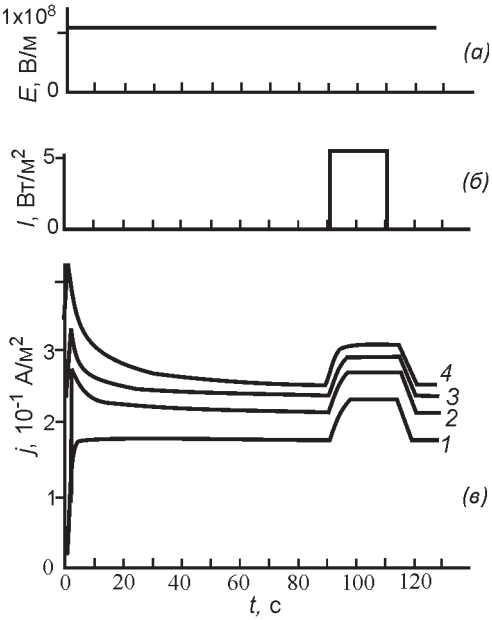


Рис.6.6. Эпюры кинетики *E* (*а*), *I* (*б*) и тока проводимости *j* (*в*) после включения внешнего электрического поля $E = 6\cdot10^7$ В/м при $t = 0$, начала облучения линейно поляризованным светом с λ= 544 нм, $I = 5$ Вт/м^2 при $t = 90$ с и после выключения света при $t = 110$ с в образце сэндвич-структуры с пленкой А2-Со. Кинетики тока получены до начала облучения этого образца линейно поляризованным светом (*1*) и через 1 с после облучения закороченного образца в течении 1 (*2*), 10 (*3*) и 30 мин. (*4*).

прямыми линиями, то рассматриваемые зависимости могут быть представлены степенной функцией вида j_d, $j_{ph} \sim E^m$ с показателем степени m = 1.35 ± 0.05 для образцов с пленками А1, А2 и m = 1.95 ± 0.05 для образцов с пленками А1-Со, А2-Со. Отличие в значениях m для образцов с пленками А1, А2 и А1-Со, А2-Со сохраняется и после длительного облучении этих образцов с закороченными электрическими контактами линейно поляризованным светом с λ < 550 нм, приводящего к появлению и накоплению в полимерных пленках фотоиндуцированных дипольных моментов изомеров азобензольных групп [20 - 24, 37]. Накопление этих диполей приводит к возникновению импульса переходного тока на временных зависимостях j_d и к увеличению j_d (рис.6.6). Восстановление величины j_d происходит после длительного хранения образцов в темноте, но время восстановления существенно больше, чем время накопления фотоиндуцированных диполей. В образцах с пленками А1-Со, А2-Со импульс переходного тока в кинетиках j_d присутствует даже в свежеприготовленных образцах, а величина j_d

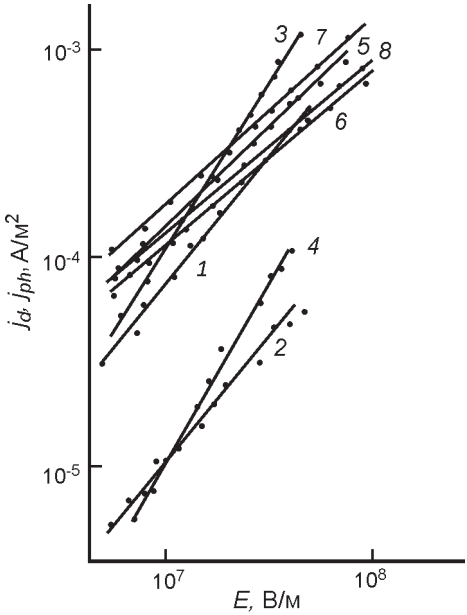


Рис.6.7. Графики зависимости j_d (*1, 3, 5, 7*) и j_{ph} (*2, 4, 6, 8*) от *E*, построенные в двойных логарифмических координатах, для образцов с пленками А1 (*1, 2*), А1-Со (*3, 4*), А2 (*5, 6*), А2-Со (*7, 8*). Интенсивность света *I* = 10 Вт/м^2, λ = 544 нм.

больше, чем для образцов с пленками А1, А2. При этом величина и постоянные времени нарастания и релаксации j_{ph} изменяются слабо (рис.6.6).

Так как величины j_d и j_{ph} не зависят от типа электрода Al или Ag и полярности электрического напряжения, приложенного к электрическим контактам образцов сэндвич-структуры, то результаты исследований электропроводности и фотопроводимости образцов позволяют предположить, что эффектами инжекции носителей заряда из контактов в полимерные пленки можно пренебречь [38, 39]. Следовательно, основной вклад в электропроводность исследованных образцов вносят ионная проводимость, электронно-дырочная проводимость, дипольная релаксация, а для пленок А1-Со, А2-Со – еще и подвижность ионов кобальта. Фотопроводимость всех образцов обусловлена возбуждением азобензольных групп, фотогенерацией и транспортом неравновесных носителей заряда. Увеличение электропроводности и фотопроводимости при переходе от А1, А1-Со к А2, А2-Со связано с наличием нитрогруппы в структуре хромофора, способной не только понижать энергию возбужденного состояния, но и акцептировать электроны. Последнее сопровождается увеличением тока проводимости полимерных пленок с органическими молекулами, как это наблюдается для ряда органических акцепторов при увеличении числа нитрогрупп в их структуре [40].

Однако фотопроводящие свойства исследуемых полимерных пленок не являются основной причиной возникновения в них фотоиндуцированной оптической анизотропии, как это характерно для фоторефрактивных материалов [36]. В исследуемых образцах фотоиндуцированная оптическая анизотропия возникает в результате облучения линейно поляризованным светом, приводящего к *транс-цис*-изомеризации азобензольных групп. Внешнее электрическое поле оказывает ориентирующее воздействие на фотоиндуцированные дипольные моменты этих групп, что проявляется в появлении электрооптического эффекта в области длин волн света из длинноволнового края поглощения полимеров (рис.6.4, *а*). Влияние внешнего электрического поля на поглощение пленок А1, А1-Со, А2, А2-Со даже без предварительного облучения образцов линейно поляризованным светом (рис.6.4, *б*) также связано с поворотом дипольных моментов азобензольных групп, а не с фотогенерацией носителей заряда или перераспределением электронной плотности внутри хромофоров, как это часто наблюдается в молекулах органических красителей [41, 42]. Такой вывод подтверждается тем, что влияние электрического поля на распределение электронной плотности внутри молекул, поглощающих свет, происходит за очень короткое время, поэтому при включении и выключении поля изменение оптической плотности полимерных пленок происходит за время, равное времени зарядки геометрической емкости исследуемого образца, а относительная величина этого изменения не зависит от поляризации падающего и/или прошедшего света [41, 42]. В образцах с пленками А1, А1-Со, А2, А2-Со величина τ_E в соотношениях (4.1) и (4.2) значительно превосходит время зарядки геометрической емкости, время установления квазистационарного тока проводимости и время нарастания и/или релаксации фототока (рис.6.5, 6.6). Большее значение τ_E для образцов с пленками А2, А2-Со по сравнению с А1, А1-Со указывает на то, что повороты дипольных моментов азобензольных групп А2, А2-Со происходят более медленно из-за наличия стерических затруднений, вызванных присутствием в их структуре боковых нитрогрупп.

На основании анализа полученных результатов можно предположить, что механизм электрооптического эффекта в образцах, которые предварительно были облучены линейно поляризованным

светом, связан с появлением и накоплением в полимерных пленках фотоиндуцированных дипольных моментов изомеров азобензольных групп. Так как спектр поглощения фотоиндуцированных изомеров обычно батохромно смещен относительно спектра поглощения равновесных изомеров азобензола [19, 20], то максимальное влияние внешнего электрического поля проявляется в видимой области света на длинноволновом краю поглощения азобензольных групп (рис.6.4, *в*). Во внешнем электрическом поле фотоиндуцированные дипольные моменты изменяют свою ориентацию относительно электрического вектора падающей световой волны, что приводит к изменению оптической анизотропии исследуемых пленок. В пленках А1, А2, А2-Со, в которых внешнее электрическое поле приводит к выстраиванию фотоиндуцированных диполей вдоль силовых линий поля, поляризованный свет меньше взаимодействует с этими диполями и для $\theta = \pi/2$ величина $I_E/I_0 < 1$. В пленках А1-Со во внешнем электрическом поле поляризованный свет больше рассеивается и деполяризуется, а для $\theta = \pi/2$ величина $I_E/I_0 > 1$. Последнее может быть связано с тем, что взаимодействие ионов Co^{2+} с электрическим полем *E* более сильно, чем взаимодействие диполей, а сами ионы кобальта хоть и связаны с изомерами азобензольных групп, но эта связь опосредована и ее направление не совпадает с направлением фотоиндуцированного дипольного момента. Следовательно, изменение угла ориентации фотоиндуцированных диполей во внешнем электрическом поле при наличии связи с ионами металла в пленках А1-Со, А2-Со может быть противоположно таковому в пленках А1, А2. Влияние иона металла для образцов с пленками А2-Со меньше, чем в образцах с А1-Со, т.к. увеличился дипольный момент азобензольной группы и поворот этого дипольного момента во внешнем электрическом поле превалирует над смещением иона кобальта.

Для подтверждения справедливости высказанных выше предположений относительно механизма фотоиндуцированной оптической анизотропии в исследуемых средах рассмотрим равновесную конфигурацию изомера азобензольной группы и связанного с ним иона Co^{2+} во внешнем электрическом поле, показанную на рис.6.8.

На рис.6.8 **d** – дипольный момент изомера азобензольной группы r_1. Она состоит из двух одинаковых бензольных колец, которые в *транс*-состоянии симметричны относительно центра N=N связи, а

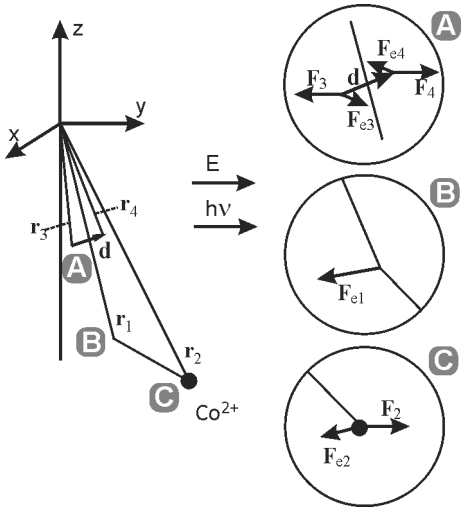


Рис. 6.8. Модель влияния внешнего электрического поля на дипольный момент азобензольной группы и связанный с ней ион Co^{2+} для соединений A1-Co и A2-Co.

в *цис*-состоянии симметричны относительно плоскости, проходящей через центр N=N связи и перпендикулярной ей. Поэтому в первом случае дипольные моменты двух бензольных частей взаимно уравновешиваются, а во втором – складываются. Суммарный дипольный момент **d** в этом случае лежит в плоскости симметрии и перпендикулярен молекулярной цепочке r_1. Радиус-векторы r_2, r_3 и r_4 на рис. 6.8 описывают соответственно положения иона Co^{2+} и дипольного момента изомера азобензольной группы в выбранной системе координат. Со стороны внешнего электрического поля *E* на ион Co^{2+} действует сила $\mathbf{F}_2$, а на дипольный момент **d** пара сил $\mathbf{F}_3$ и $\mathbf{F}_4$. В рассматриваемой системе действуют также возвращающие силы $\mathbf{F}_{e1}$ (на молекулярную цепочку изомера азобензольной группы), $\mathbf{F}_{e2}$ (на ион Co^{2+}), пара сил $\mathbf{F}_{e3}$ и $\mathbf{F}_{e4}$ (на дипольный момент изомера азобензольной группы). При малых отклонениях от положения равновесия их можно считать пропорциональными смещению соответствующего радиус-вектора из начального положения $\mathbf{r}_{i0}$ в положение $\mathbf{r}_i$: $\mathbf{F}_{ei} = k_i(\mathbf{r}_{i0} - \mathbf{r}_i)$, где коэффициент k_i характеризует квазиупругие силы, возникающие в молекуле в результате смещения ядер из положения равновесия.

Равновесное положение азобензольной группы и связанного с ней иона Co^{2+} определяется решением следующей системы векторных уравнений:

$$\begin{cases} \mathbf{F}_{e1} + \mathbf{F}_{e2} + \mathbf{F}_{e3} + \mathbf{F}_{e4} + \mathbf{F}_2 + \mathbf{T} = 0 \\ \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4 + \mathbf{M}_{e1} + \mathbf{M}_{e2} + \mathbf{M}_{e3} + \mathbf{M}_{e4} = 0 \end{cases} \qquad (6.3)$$

где $\mathbf{M}_i = [\mathbf{r}_i \times \mathbf{F}_i]$, $\mathbf{M}_{ei} = [\mathbf{r}_i \times \mathbf{F}_{ei}]$, **T** - внешняя сила, действующая в точке закрепления системы (0,0,0).

В рассматриваемой геометрии (рис.6.8) экспериментально регистрируемые изменения деполяризующих свойств [43] исследуемых пленок должны быть связаны с появлением составляющей d_x дипольного момента изомера азобензольной группы. Для численного моделирования интересно рассмотреть случай, когда в начальном состоянии этот дипольный момент ориентирован в плоскости YOZ. Это достигается, например, путем предварительного облучения линейно поляризованным светом с волновым вектором **k**||OY. Для такого начального состояния влияние внешнего электрического поля на A1 и A2 отсутствует, поскольку в этих соединениях дипольные моменты азобензольных групп уже ориентированы вдоль направления поля в результате облучения линейно поляризованным светом. Напротив, для A1-Co и A2-Co в поле должен происходить поворот азобензольной группы и связанного с ней иона с выходом дипольного момента группы из плоскости YOZ вследствие неколлинеарности молекулярной цепочки и направления связи иона Co^{2+} с ней.

На рис.6.9 представлены зависимости *X*-компоненты нормированного дипольного момента азобензольной группы $d_x/|\mathbf{d}|$ от напряженности внешнего электрического поля *E*, полученные в результате численного решения системы уравнений (6.3).

Кривые *1*, *2* и *3* на рис. 6.9 рассчитаны для различных величин отношения квзиупругих коэффициентов $\phi = k_2/k_1$ (k_3 =

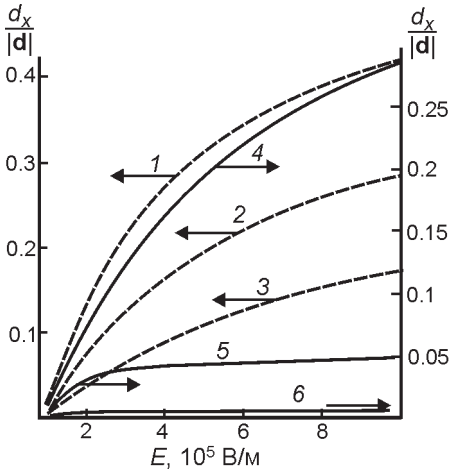


Рис.6.9. Расчетные зависимости *X*-компоненты дипольного момента азобензольной группы от напряженности внешнего электрического поля для $|\mathbf{d}| = 0.1d_0$ и $\phi = 0.5$ (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*); $\phi = 1$ и $|\mathbf{d}| = 0.1d_0$ (*4*), d_0 (*5*), $10d_0$ (*6*). В качестве d_0 принята величина дипольного момента 1 Д.

k_4 = 0.01k_1), а кривые *4*, *5* и *6* – для различных величин дипольного момента азобензольной группы |**d**|. Из приведенных результатов можно заключить, что выход дипольного момента азобензольной группы из плоскости YOZ, а следовательно, и экспериментально регистрируемое изменение деполяризации прошедшего света тем меньше, чем больше ϕ и величина дипольного момента. С ростом ϕ увеличивается квазиупругая сила, препятствующая повороту дипольного момента и выходу его из плоскости YOZ. Увеличение дипольного момента приводит к нивелированию влияния взаимодействия иона Co^{2+} с электрическим полем, за счет которого, как и предполагается, происходит выход молекулярных цепочек азобензольных групп из плоскости YOZ.

Результаты расчетов подтверждают высказанные выше предположения о причинах отличия экспериментально наблюдаемых эффектов деполяризации в исследуемых соединениях A1, A1-Co, A2 и A2-Co:

- в случае A1 (кривая *1* на рис.6.5) внешнее поле способствует преимущественной ориентации дипольных моментов азобензольных групп, образовавшихся после предварительного облучения линейно поляризованным светом, в плоскости YOZ, в результате чего уменьшается деполяризация прошедшего через образец света [43];

- в A1-Co с относительно малым дипольным моментом изомера азобензольной группы преобладающим является взаимодействие внешнего поля с ионом Co^{2+}, в результате чего происходят выход молекулярной цепочки азобензольной группы из плоскости YOZ из-за неколлинеарности связей и, как следствие, деполяризация прошедшего через образец света (кривая *2* на рис.6.5);

- A2 обладает большим дипольным моментом азобензольной группы по сравнению с A1; внешнее электрическое поле оказывает еще большее ориентирующее действие, чем в случае A1, что проявляется в еще большем уменьшении деполяризации света во внешнем поле (кривая *3* на рис.6.5);

- в A2-Co (кривая *4* на рис.6.5) наличие иона Co^{2+}, с одной стороны, вызывает выход молекулярной цепочки из плоскости YOZ во внешнем поле и соответствующую деполяризацию, но большой дипольный момент группы способствует ее ориентации по направлению поля, в результате чего влияние иона Co^{2+} нивелируется.

Если в рассматриваемой геометрии (рис.6.8) среда достаточно долго облучалась линейно поляризованным светом с вектором поляризации **k**||OZ, то дипольные моменты азобензольных групп должны быть преимущественно ориентированы в плоскости XOY, поскольку в этом случае вероятность их взаимодействия со светом минимальна. Моделирование методом Монте-Карло в предположении о нормальном законе выхода дипольных моментов из этой плоскости позволило получить величины $\langle d_x / |\mathbf{d}| \rangle$ для соединений A1, A1-Co и A2-Co. При прочих равных условиях и при одинаковых параметрах расчета они имеют различный знак для A1, A2-Co и A1-Co, что также является подтверждением высказанных выше предположений о физических причинах наблюдаемых эффектов.

Таким образом, эффект влияния внешнего постоянного электрического поля на пропускание света в пленках азобензола и поликомплесов азобензола с кобальтом связан со смещением азобензольных групп и ионов металла от своего равновесного положения под действием внешнего электрического поля. Увеличение дипольного момента азобензольных групп, например, при введении нитрогруппы в качестве заместителя усиливает этот эффект и уменьшает влияние ионов металла на поворот дипольных моментов.

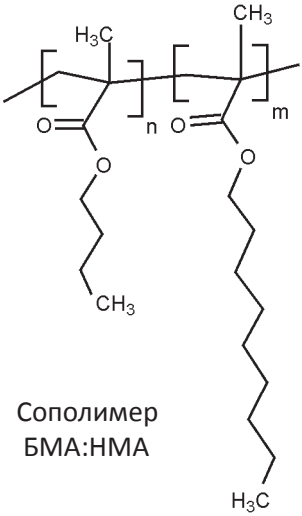
4.3. Электрооптические свойства полимерных систем типа «гость-хозяин» с добавками азокрасителей на основе 8-оксихинолина и их комплексов с кобальтом

Как уже отмечалось, ППК с добавками азокрасителей или с азобензольными боковыми группами [44, 45], представляют интерес для использования их в качестве оптически активных сред и, в частности, как поляризационно-чувствительных сред для регистрации оптических голограмм [46, 47]. Существует несколько путей введения азобензольного хромофора в полимерную матрицу. Если хромофоры введены в полимер механически, такая система называется «гость-хозяин». Основные характеристики и преимущества такой системы определяются высокой хромофорной подвижностью и возможностью фазового смешивания, зависящей от соотношения полимер-хромофор. Под действием линейно поляризованного света, поглощаемого азобензольными группами и приводящего к изменению изомерных структур, в пленках появляется наведенная поляризация.

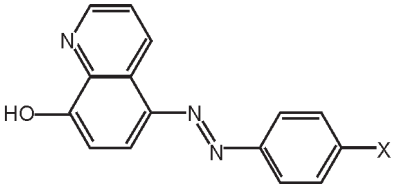
Фотоиндуцированная поляризация при комнатной температуре может сохраняться достаточно долго. Изменение наведенной поляризации возможно внешним тепловым или механическим воздействием, при облучении светом, а так же во внешнем электрическом или магнитном поле. Во внешнем электрическом поле происходит поворот дипольных моментов, что позволяет использовать такие ППК в средах для электрооптических модуляторов [48, 49]. Известно, что фотоиндуцированной оптической анизотропией обладают ППК с добавками азокрасителей на основе 8-оксихинолина [50 - 57]. Однако до настоящего времени электрооптические свойства ППК с добавками таких красителей не исследовались.

В работе [58] изучены оптические и электрооптические характеристики ППК на основе полимера с низким значением вязкости и высокой эластичностью, которые содержат добавки азокрасителей на основе 8-оксихинолина разной концентрации, в зависимости от наличия в составе хромофоров ионов металла при различных дипольных моментах изомеров азобензольных групп. Использовались сополимеры бутилметакрилат:нонилметакрилат (БМА:НМА), бутилметакрилат:винилбутиловый эфир в различных соотношениях; азокрасители на основе 8-оксихинолина с заместителями разной электронной природы; их металлокомплексы с кобальтом. Исследовались спектры поглощения ППК для выяснения влияния ионов кобальта и природы заместителей в азохромофорах. Измерялись величина и время изменения интенсивности прошедшего поляризованного монохроматического света после включения и выключения внешнего электрического поля для определения параметров моделирования при расчетах в предложенной феноменологической модели наблюдаемых эффектов.

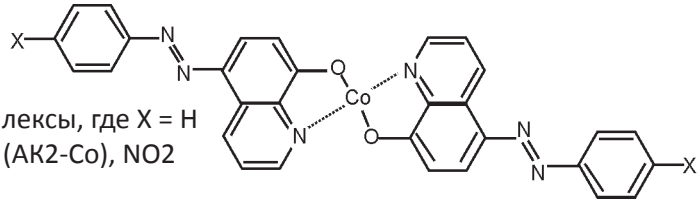
Для исследований были синтезированы сополимеры бутилметакрилат:нонилметакрилат в соотношении 3:1 и 1:1, бутилметакрилат : винилбутиловый эфир (1:1), азокрасители на основе 8-оксихинолина:5-фенилазо-8-оксихинолин (АК1) и его комплекс с кобальтом (АК1-Со), 5-(4’-метоксифенил)азо-8-оксихинолин (АК2) и его комплекс с кобальтом (АК2-Со), 5-(4’-нитрофенил)азо-8-оксихинолин (АК3) и его комплекс с кобальтом (АК3-Со). Образование металлокомплексов подтверждено данными ИК-спектроскопии (Табл. 6.1).



Сополимер БМА:НМА



Азокрасители, где X = H (АК1), CH3 (АК2), NO2 (АК3)



Металлокомплексы, где X = H (АК1-Co), CH3 (АК2-Co), NO2 (АК3-Co)

Таблица 6.1. Некоторые частоты в ИК-спектрах комплексов кобальта с азокрасителями

Комплекс	ν(N=N), см$^{-1}$	ν(C=N), см$^{-1}$	ν(C-O), см$^{-1}$	ν(C-N), см$^{-1}$	ν(Co-O), см$^{-1}$	ν(Co-N), см$^{-1}$
А1-Co	1390	1590	1140	1495	490	415
АК2-Co	1390	1575	1160	1500	500	410
А3К-Co	1390	1570	1140	1500	480	410

Для исследований был выбран сополимер БМА:НМА в соотношении 3:1, как оптимальный по своим физико-химическим свойствам, поскольку остальные сополимеры оказались слишком мягкими и текучими. Для исследований были приготовлены образцы со свободной поверхностью: стеклянная подложка – электропроводящий слой ITO – ППК. Концентрация красителей и металлокомплексов

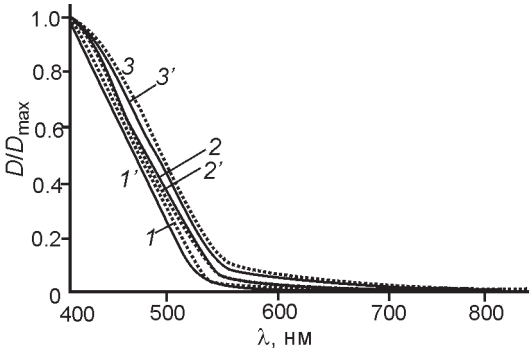


Рис.6.10. Нормированные спектральные зависимости оптической плотности *D* в ППК на основе БМА:НМА с 5 мас. % АК1 (*1*), АК1-Со (*1'*), АК2 (*2*), АК2-Со (*2'*), АК3 (*3*), АК3-Со (*3'*).

изменялась в диапазоне 1 – 10 % по отношению к массе сополимера. Методика приготовления образцов описана в работе [48]. Толщина ППК составляла 2 – 3 мкм. На рис.6.10 представлены графики спектров поглощения исследуемых ППК.

В видимой области нормированные спектры поглощения мало чувствительно к наличию иона металла в составе хромофоров и концентрации хромофоров. Батохромный сдвиг полосы поглощения при переходе от АК1, к АК2 и АК3 связан с наличием донорного или акцепторного заместителя в хромофоре, который понижает энергию возбуждения органических красителей [59]. Это подтверждается результатами расчетов квантово-химическим методом PM-3 длины волны света (λ^a_{max}), силы осциллятора максимума поглощения (*f*), дипольного момента |**p**| *транс*- и *цис*-изомеров (Табл. 6.2).

Таблица 6.2. Результаты квантово-химических расчетов методом PM-3 длинны волны λ^a_{max} света, силы осциллятора *f* максимума поглощения и дипольного момента |p| *транс*- и *цис*-изомеров азокрасителей.

Краситель	λ^a_{max}, нм	*f*	|**p**|, Д
транс-АК1	360	0.5	1.992
цис-АК1	342	0.18	1.466
транс-АК2	362	0.6	2.023
цис-АК2	342.3	0.18	1.222
транс-АК3	365.6	0.62	5.073
цис-АК3	337	0.14	5.299

После облучения образцов поляризованным светом из области поглощения азосоединений (400 – 550 нм) при включении внешнего электрического поля интенсивность поляризованного света, прошедшего через образец с ППК, уменьшается, а после выключения поля восстанавливается до первоначального значения (рис.6.11). Кинетику изменения интенсивности света от I_0 до I_E и после выключения электрического поля можно описать простыми соотношениями, подобными (6.1) и (6.2): $I(t) = I_0 + (I_E - I_0)(1 - \exp(-t/\tau_E))$ и $I(t) = I_0 + (I_E - I_0)\exp(-t/\tau_E)$. Постоянная времени τ_E в этих соотношениях составляет 150 ± 20 с.

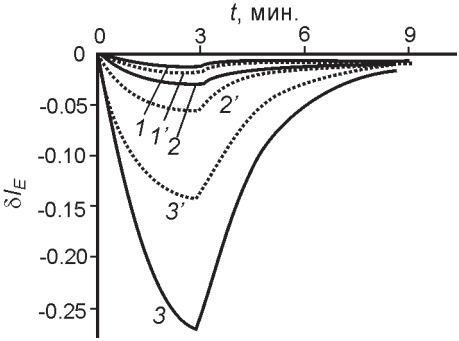


Рис.6.11. Графики зависимости δI_E от времени *t* после включения внешнего электрического поля и его выключения спустя *t* = 3 мин., измеренные для λ = 650 нм в образцах ППК на основе БМА:НМА с 5 мас. % АК1 (*1*), АК1-Со (*1'*), АК2 (*2*), АК2-Со (*2'*), АК3 (*3*), АК3-Со (*3'*) после их облучения в течении 60 мин. линейно поляризованным светом из области поглощения азосоединений.

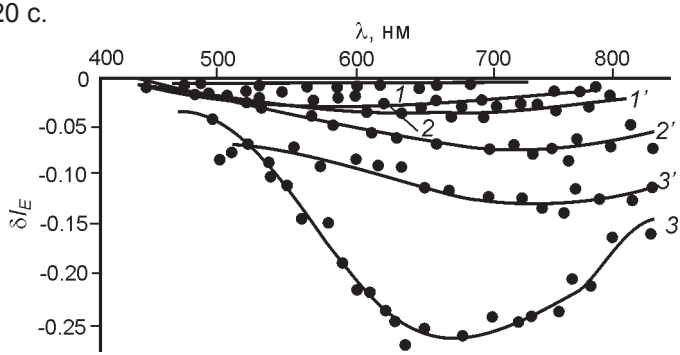


Рис.6.12. Спектральные зависимости δI_E в образцах ППК на основе БМА:НМА с 5 мас. % АК1 (*1*), АК1-Со (*1'*), АК2 (*2*), АК2-Со (*2'*), АК3 (*3*), АК3-Со (*3'*) после облучения в течении 60 мин. линейно поляризованным светом.

Влияние электрического поля на пропускание линейно поляризованного света увеличивается в ряду ППК с АК1, АК1-Со, АК2, АК2-Со, АК3-Со, А3 На рис.6.12 представлены графики зависимости δI_E от λ.

После длительного облучения поляризованным светом с длиной волны из области поглощения азосоединений влияние внешнего электрического поля на пропускание света усиливается в длинноволновой области поглощения исследуемых ППК. Максимальные значения $|\delta I_E|$ получены для концентрации азосоединений 5 мас. % по отношению к массе сополимера БМА : НМА. Они в 3 – 4 раза выше, чем для ППК с 1 мас.% азокрасителя. Увеличение концентрации азосоединений до 10 мас.% приводит к ухудшению однородности поверхности пленок, фазовому расслоению и увеличению светорассеивания в них.

В исследуемых образцах фотоиндуцированная оптическая анизотропия ППК возникает в результате их облучения линейно поляризованным светом, приводящего к изменению изомерных форм молекул азосокрасителей. Внешнее электрическое поле оказывает ориентирующее воздействие на фотоиндуцированные дипольные моменты азосоединений, что проявляется в появлении электрооптического эффекта в области длин волн света из их длинноволнового края поглощения. Величина τ_E значительно превосходит время зарядки геометрической емкости образцов и указывает на то, что повороты дипольных моментов изомеров азосоединений происходят медленно из-за большой вязкости полимерной матрицы и наличия стерических затруднений, вызванных присутствием в их структуре боковых групп.

Максимальное влияние внешнего электрического поля проявляется в видимой области спектра на длинноволновом краю поглощения. Во внешнем электрическом поле фотоиндуцированные дипольные моменты изменяют свою ориентацию относительно электрического вектора падающей световой волны, что приводит к изменению оптической анизотропии исследуемых пленок. Внешнее электрическое поле приводит к выстраиванию фотоиндуцированных диполей вдоль силовых линий поля, поляризованный свет меньше взаимодействует с этими диполями и в результате $\delta I_E < 1$. Величина $|\delta I_E|$ возрастает в ряду ППК с АК1, АК2, АК3 из-за увеличения дипольного

момента изомеров молекул азокрасителей (Табл. 6.2), при котором становится более сильным взаимодействие с внешним электрическим полем. Такой же эффект наблюдается при введении в состав молекул ионов кобальта, что подтверждается при переходе от ППК с АК1, АК2 к ППК с АК1-Co, АК2-Co. Меньшее значение $|\delta I_E|$ в ППК с АК3-Co по сравнению с АК3 можно объяснить тем, что нитрогруппа в составе молекулы создает достаточно большой дипольный момент (Табл. 6.2), а координированный ион Co^{2+} хоть и может изменять дипольный момент хромофора, но также увеличивает и стерические затруднения при повороте молекулы азосоединения во внешнем электрическом поле.

Для проверки справедливости высказанных выше предположений относительно механизма фотоиндуцированной оптической анизотропии во внешнем электрическом поле в исследуемых ППК рассмотрена равновесная конфигурация изомера азобензольной группы и такого же изомера со связанным с ним ионом Co^{2+} (рис.6.8, раздел 6.2). При моделировании так же, как в разделе 6.2, считалось, что точка закрепления диполя **p** изомера азобензольной группы имеет радиус-вектор $\mathbf{r}_1$. Радиус-векторы $\mathbf{r}_2$, $\mathbf{r}_3$ и $\mathbf{r}_4$ описывают соответственно положения иона Co^{2+} и диполя изомера азобензольной группы в выбранной системе координат. Со стороны внешнего электрического поля E на ион Co^{2+} действует сила $\mathbf{F}_2$, а на диполь **p** – пара сил $\mathbf{F}_3$ и $\mathbf{F}_4$. В рассматриваемой системе действуют также возвращающие силы $\mathbf{F}_{e1}$ (на изомер азобензольной группы), $\mathbf{F}_{e2}$ (на ион Co^{2+}), пара сил $\mathbf{F}_{e3}$ и $\mathbf{F}_{e4}$ (на дипольный момент изомера азобензольной группы). При малых отклонениях от положения равновесия их можно считать пропорциональными изменению соответствующего радиус-вектора между начальным положением $\mathbf{r}_{i0}$ в положением $\mathbf{r}_i$: $\mathbf{F}_{ei} = k_i(\mathbf{r}_{i0} - \mathbf{r}_i)$, где коэффициент k_i характеризует квазиупругие силы, действующие на молекулу в вязкой среде.

Для численного моделирования использована система уравнений (6.3) (раздел 6.2). В рассматриваемой геометрии экспериментально регистрируемые изменения деполяризующих свойств исследуемых ППК должны быть связаны с появлением составляющей p_z дипольного момента изомера азобензольной группы, параллельной электрическому вектору световой волны, и ее уменьшением под действием внешнего электрического поля.

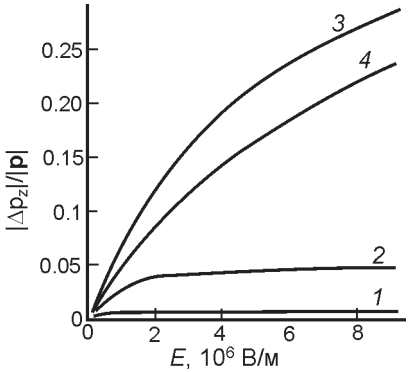


Рис.6.13. Расчетные зависимости z-компоненты дипольного момента хромофора азосоединения от напряженности внешнего электрического поля для $|\mathbf{p}| = p_0$ (*1, 2*), и $|\mathbf{p}| = 5p_0$ (*3, 4*) (p_0 = 1 Д) без учета влияния иона Co^{2+} (*1, 3*) и с учетом связывания этого иона с хромофором (*2, 4*).

На рис.6.13 представлены зависимости изменения z-компоненты нормированного дипольного момента азобензольной группы $|\Delta p_z|/|\mathbf{p}|$ от напряженности внешнего электрического поля *E*, полученные в результате численного решения системы уравнений (6.4) (раздел 6.2) методом Монте-Карло.

Кривые *1*, *3* на рис.6.13 рассчитаны для различных величин $|\mathbf{p}|$ в ППК с молекулами азосоединений без координированных ионов кобальта (соединения АК1, АК3), а кривые *2*, *4* – для структурных аналогов, содержащих ионы кобальта (соединения АК1-Co, АК3-Co), при постоянном соотношении квазиупругих коэффициентов $\phi = k_2/k_1$, $k_3 = k_4 = 0.01k_1$. Увеличение дипольного момента может приводить к нивелированию влияния взаимодействия иона Co^{2+} с электрическим полем, что и наблюдается экспериментально при переходе от ППК с АК1, АК1-Co к ППК с АК3, АК3-Co.

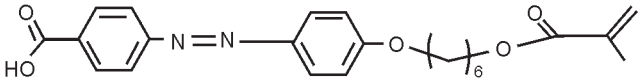
Таким образом, можно считать, что эффект влияния внешнего постоянного электрического поля на пропускание света пленками БМА:НМА с добавками азокрасителей на основе 8-оксихинолина после их длительного облучения линейно поляризованным светом с длиной волны из области поглощения хромофоров вызван поворотом фотоиндуцированных изомеров азосоединений от своего равновесного положения в направлении силовых линий этого поля. Увеличение дипольного момента вводимых в полимер азокрасителей, например, при наличии донорного или акцепторного заместителя в азохромофоре, усиливает этот эффект. Увеличение концентрации азокрасителей до 5 % приводит к возрастанию электрооптического

эффекта, но при больших концентрациях ухудшается оптическая однородность пленок ППК.

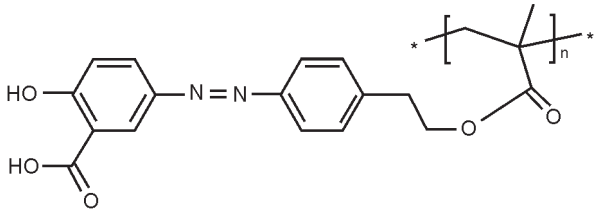
6.4. Влияние агрегации хромофоров на электрооптические свойства пленок азополимера и металлокомплекса на его основе

Окрашенные полимерные пленки с хромофорами на основе азосоединений могут использоваться в качестве оптически активных сред для записи информации, регистрации оптических голограмм, модуляции световых потоков [60 - 65]. Так как механизм влияния электрического поля связан с возникновением сил, ориентирующих дипольные моменты азосоединений (раздел 6.2), то электрооптический эффект должен проявляться в большей мере для азосоединений с большим дипольным моментом изомеров. Кроме того, для практического применения рассматриваемых сред важным параметром является время релаксации среды после включения и выключения поля. Поэтому желательно, чтобы полимерная пленка обладала жидкокристаллическими свойствами [66, 67], например благодаря наличию «спейсера» – группы атомов, связующей азобензольный фрагмент с основной полимерной цепью. В работе [68] исследованы электрооптические свойств пленок азополимеров, в которых агрегаты хромофоров могут образовываться посредством водородных связей в зависимости от длины «спейсера» и наличия координированных ионов металла.

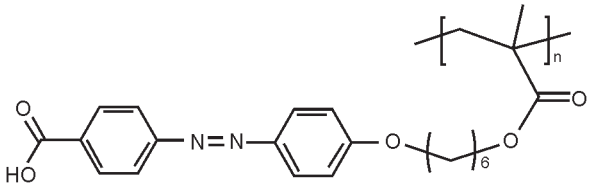
Для исследований были синтезированы мономер 4-[2-(метакрилоилокси)этил]-(4’-гидрокси-3’-карбокси)азобензол (МА3), поли-4-[2-(метакрилоилокси)этил]-(4’-гидрокси-3’-карбокси)азобензол (А3) и поли-4-[6-(метакрилоилокси)гексилокси]-(4’-карбокси)азобензол (А4) соответственно со «спейсером» различной длины (n = 2 и n = 6), который увеличивает фрагментарную подвижность боковой группы в полимерной цепи и для n = 6 определяет появление жидкокристаллической фазы [10], а также поликомплекс 4-[6-(метакрилоилокси)гексилокси]-(3’-гидрокси-4’-карбокси)азобензола с кобальтом (А4-Co).

МА3 

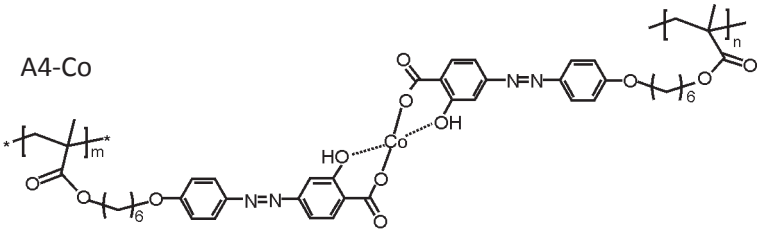
A3



A4



A4-Co



Поглощение пленок БМА:НМА с МА3, А3 и А4-Co в области λ < 550 нм определяется фотовозбуждением мономеров азобензольных групп и мало чувствительно к наличию ионов металлов в составе полимера (рис.6.14). В спектрах поглощения пленок А4 наблюдается значительный батохромный сдвиг полосы поглощения по сравнению с аналогичными спектрами БМА:НМА с МА3, А3 и А4-Co, что свидетельствует об образовании в МА3 агрегатов сэндвичиевой структуры (типа J-агрегатов) [38]. Так как хромофоры МА3, А3 и А4 имеют концевые карбоксильные группы, способные к образованию водородных связей, то в случае А4 агрегаты должны быть типа «голова к голове». Отсутствие батохромного сдвига полосы поглощения БМА:НМА с МА3 и выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера указывает на незначительную агрегацию хромофоров в этих пленках. В случае А3 вероятность образования агрегатов также мала из-за небольшой длины «спейсера», а в случае А4-Co – из-за отсутствия

свободных концевых карбоксильных групп, через которые произошла координация ионов металла. На рис.6.14 представлены спектральные и временные зависимости δI_E.

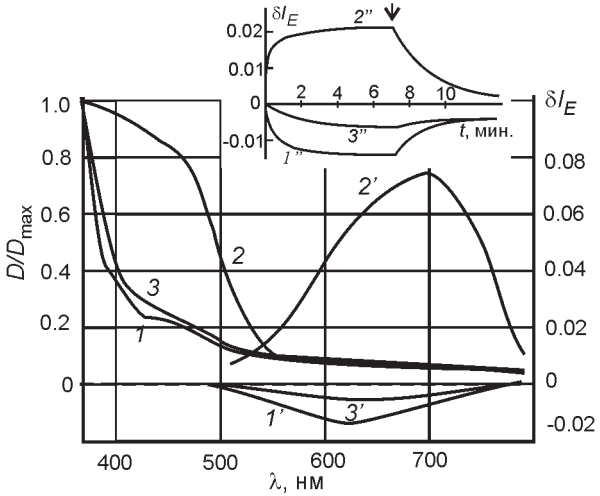


Рис.6.14. Графики зависимости D/D_{max} (*1 – 3*), δI_E от λ (*1′ – 3′*) и δI_E от *t* (*1′′ – 3′′*), измеренные в образцах с пленками ПММА + 3 мас. % МА3 (*1 – 1″*), А4 (*2 – 2′′*), А4 (*3 – 3′′*), А4-Со (*4 – 4′′*).

После длительного облучения поляризованным светом обнаруживается влияние электрического поля *E* на пропускание света в длинноволновой области поглощения пленок исследуемых соединений: для БМА:НМА с МА3, А3, А4-Со $\delta I_E < 0$, а для А4 $\delta I_E > 0$. Величина $|\delta I_E|$ увеличивается в ряду БМА:НМА с МА3, А3, А4-Со, А4. При образовании агрегатов типа “голова к голове” увеличивается дипольный момент фотоактивных боковых фрагментов полимерной цепи, а также увеличивается их фрагментарная подвижность из-за образования жидкокристаллический фазы полимера при увеличении длины “спейсера” [66]. Наблюдается и трансформация кинетики изменения δI_E при включении и выключении поля *E*. В образцах БМА:НМА + МА3, А3 и А4-Со после включения и выключения *E* изменение интенсивности света происходит в среднем за 180 ± 20 с. В случае образцов с А4 после включения *E* кинетика изменения

интенсивности света содержит 2 составляющие: быструю с постоянной времени 7.5 ± 1.5 с и медленную составляющую с постоянной времени 160 ± 20 с, а после выключения *E* наблюдается преимущественно медленная составляющая.

Особенности кинетики δI_E можно объяснить следующим образом. В образцах с пленками А4 после включения *E* в жидкокристаллической фазе, в которой содержатся агрегаты хромофоров с большими дипольными моментами, происходят повороты агрегатов за время, близкое к времени зарядки геометрической емкости образца в коронном разряде (менее 1 с). Далее в этих образцах при поддержании внешнего электрического поля за счет коронного разряда происходит более медленная перестройка всей полимерной матрицы из-за сил взаимодействия боковых групп основной полимерной цепи с внешним электрическим полем. После выключения поля *E* не сразу происходит релаксация неравновесного геометрического положения боковых групп из-за малой электро- и фотопроводимости полимерной пленки [35] и длительного присутствия искусственно созданного электрического заряда на ее поверхности. В образцах БМА:НМА + МА3, А3 и А4-Со время переориентации азобензольных фрагментов гораздо больше по сравнению с предыдущим случаем из-за меньшей величины дипольного момента изомеров в сравнении с их агрегатами, меньшей фрагментарной подвижности. Поэтому для пленок БМА:НМА + МА3, А3 и А4-Со в кинетике δI_E отсутствует быстрая составляющая.

Для наглядности объяснения результатов рассмотрим феноменологическую модель взаимодействия линейно поляризованного света с дипольным моментом хромофора и его агрегата, которые находятся в полимерной матрице и химически связаны с основной полимерной цепью (рис.6.8, раздел 6.2). Для численного моделирования использована система уравнений (6.3). Равновесное положение азобензольной группы определяется ее решением.

В рассматриваемой геометрии (рис. 6.8) экспериментально регистрируемые изменения деполяризующих свойств исследуемых пленок должны быть связаны с появлением составляющей d_x дипольного момента изомера азобензольной группы. Для численного моделирования интересно рассмотреть случай, когда в начальном состоянии этот дипольный момент ориентирован в плоскости YOZ.

Это достигается, например, путем предварительного облучения линейно поляризованным светом с волновым вектором **k**||OY. Для такого начального состояния влияние внешнего электрического поля в пленках БМА:НМА + МА3, А3 и МА4-Со приводит переориентации дипольного момента вдоль направления поля. Напротив, в пленках А4 в поле должен происходить поворот азобензольной группы из-за связанного с ней “спейсера” с выходом дипольного момента группы из плоскости YOZ вследствие неколлинеарности молекулярной цепочки и направления связи этой группы. На рис.6.15 представлены зависимости *X*-компоненты нормированного дипольного момента азобензольной группы $d_x/|\mathbf{d}|$ от *E*, полученные в результате численного решения системы уравнений (6.3).

Из приведенных результатов можно заключить, что выход дипольного момента азобензольной группы из плоскости YOZ и, следовательно, экспериментально регистрируемое изменение деполяризации прошедшего света тем больше, чем больше величина дипольного момента и длина «спейсера». Таким образом, агрегация хромофоров азополимеров с достаточно длинными «спейсерами» способствует уменьшению времени и увеличению электрооптического эффекта. Этот результат представляется весьма важным для разработки новых фотоактивных сред.

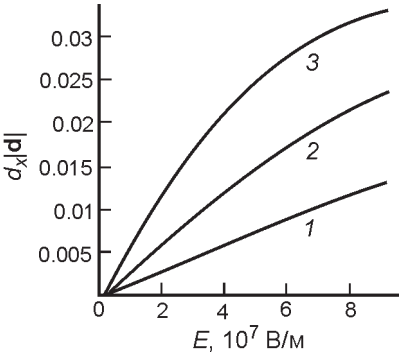
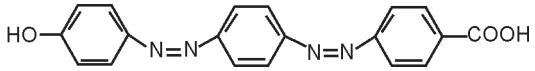


Рис.6.15. Расчетные зависимости *X*-компоненты дипольного момента азобензольной группы от напряженности внешнего электрического поля для длины «спейсера» 10 Å, $k_3 = k_4 = 0.01k_1$ и $|\mathbf{d}| = d_0$ (*1*), $2d_0$ (*2*), $4d_0$ (*3*) (d_0 = 1 Д).

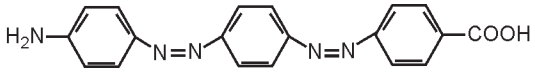
6.5. Электрооптические свойства пленочных полимерных композитов с бисазокрасителями и металлокомплексами на их основе

Часто в ППК с азобензольными фрагментами величина электрооптического эффекта, т.е. изменение интенсивности линейно поляризованного света в результате приложения внешнего электрического поля, составляет всего единицы процентов. Поэтому поиск новых материалов с улучшенными характеристиками является актуальной задачей. В первую очередь такой поиск направлен на возможность уменьшения времени отклика на включение и выключение поля и на возможность увеличения величины электрооптического эффекта. В работе [69] были получены новые бисазокрасители и их комплексы с кобальтом, которые использованы для фотоактивных пленочных полимерных композитов на основе сополимера октилметакрилат:акрилонитрил (1:1). В этих пленках после создания в них оптической анизотропии исследованы особенности электрооптического эффекта, а именно – кинетика и спектральные характеристики. Обнаружено гигантское, свыше 80 %, изменение интенсивности света, прошедшего через систему поляризатор – пленка - анализатор. Такой большой электрооптический эффект и достаточно быстрая его кинетика объясняются эластичностью полимерной матрицы, содержащей полярные группы, и совместимостью с ней новых азосоединений.

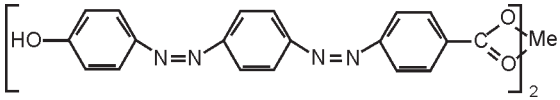
Для исследований авторами [69] были синтезированы новые бисазокрасители 4-[(E)-{4-[(E)-(4-гидроксифенил)диазенил]фенил}диазенил]бензойная кислота (A5), 4-[(E)-{4-[(E)-(4-амино-фенил)диазенил]фенил}диазенил]бензойная кислота (A6) и металлокомплексы на их основе: $(A5)_2$-Co и $(A6)_2$-Co.



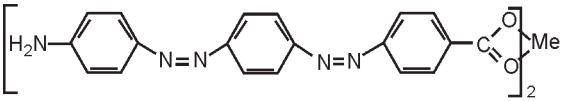
A5



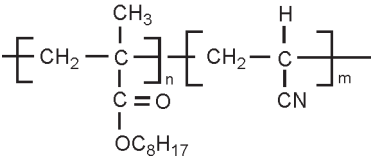
A6



$(A5)_2$-Co



$(A6)_2$-Co



ОМА:АН

Выбор сополимера ОМА:АН для создания ППК с хорошими фотоэлектрическими свойствами был сделан на основании ранее проведенных исследований [70]. Авторами [70] наибольшее влияние электрического поля на пропускание линейно поляризованного света через ППК с добавками азокрасителей и их металлокомплексов обнаружено в пленках сополимера ОМА:АН, что объясняется гибкостью молекул полимера и наличием полярных нитрильных групп.

Образцы были приготовлены в виде структур со свободной поверхностью: стеклянная подложка – электропроводящий слой ITO – ППК. ППК изготавливали путем полива растворов ОМА:АН в диметилформамиде (ДМФА) с добавками азосоединений А5, А6, $(A5)_2$-Co, $(A6)_2$-Co в соотношении 95 % ОМА:АН и 5 % красителей и металлокомплексов. В этих образцах были измерены

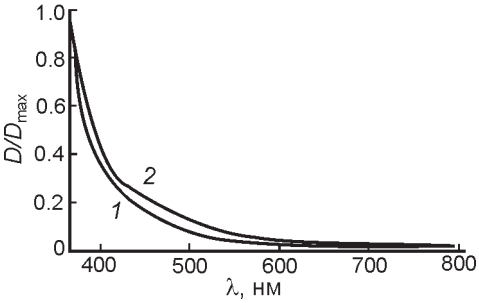


Рис.6.16. Спектральные зависимости D/D_{max} в образцах с пленками ОМА:АН + 5 мас. % А5, ОМА:АН + 5 мас. % $(A5)_2$-Co (*1*) и ОМА:АН + 5 мас. % А6, ОМА:АН + 5 мас. % $(A6)_2$-Co (*2*).

зависимости $D(\lambda)$ и $\delta I_E(\lambda)$. Поглощение пленок сополимера ОМА:АН с добавками исследуемых красителей и их металлокомплексов в видимой области света определяется фотовозбуждением молекул, содержащих азобензольные группы. При этом поглощение мало чувствительно к наличию ионов металлов в составе комплекса (рис. 6.16).

В спектрах поглощения исследуемых ППК наблюдается незначительный батохромный сдвиг полосы поглощения в образцах с А6 и $(A6)_2$-Co по сравнению с аналогичными спектрами ППК на основе ОМА:АН с добавками А5, $(A5)_2$-Co. Это можно объяснить изменением электрического дипольного момента красителей.

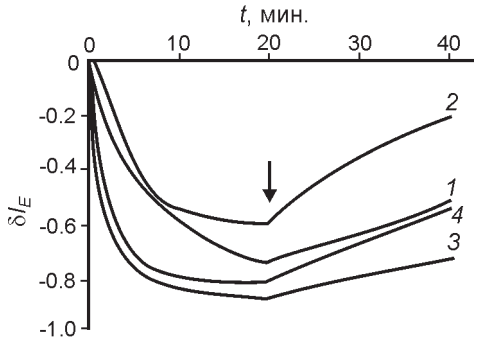


Рис.6.17. Временные зависимости δI_E, измеренные в образцах с пленками ОМА:АН + 5 мас. % А5 (*1*), ОМА:АН + 5 мас. % А6 (*2*), ОМА:АН + 5 мас. % $(A5)_2$-Co (*3*), ОМА:АН + 5 мас. % $(A6)_2$-Co (*4*). Измерения проведены при λ = 470 нм. Момент выключения электрического поля указан вертикальной стрелкой.

После длительного облучения поляризованным светом обнаруживается влияние электрического поля *E* на пропускание света в длинноволновой области поглощения ППК. После включения *E* интенсивность света, прошедшего через поляризатор, образец и анализатор, уменьшается, а после его выключения восстанавливается (рис. 6.17). Скорость изменения δI_E после включения *E* больше скорости восстановления интенсивности света после выключения поля. Скорость изменения δI_E немного увеличивается при переходе от красителей А5, А6 к их металлокомплексам $(A5)_2$-Co, $(A6)_2$-Co, но практически не зависит от длины волны света λ (рис.6.18). Максимальные значения $|\delta I_E|$ наблюдаются в зеленой области спектра (рис.6.18).

В исследуемых образцах фотоиндуцированная оптическая анизотропия ППК возникает в результате их облучения линейно

поляризованным светом, приводящего к *цис-транс*-изомеризации молекул азосокрасителей. Внешнее электрическое поле оказывает ориентирующее воздействие на фотоиндуцированные дипольные моменты молекул азосоединений, что проявляется в появлении электрооптического эффекта в области длин волн света из длинноволнового края поглощения этих азосоединений. Время изменения δI_E значительно превосходит время зарядки геометрической емкости образцов. Последнее свидетельствует о том, что повороты дипольных моментов изомеров азосоединений происходят медленно из-за вязкости полимерной матрицы и наличия стерических затруднений, вызванных присутствием в их структуре боковых групп разной длины, а также жестких фрагментов.

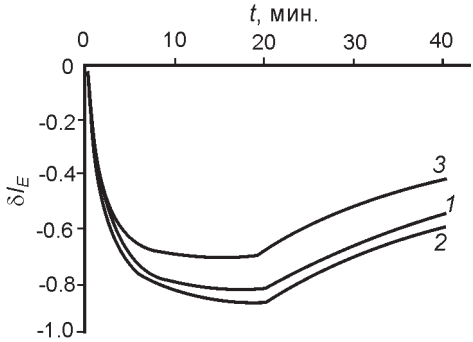


Рис.6.18. Временные зависимости δI_E, измеренные в образцах с пленками ОМА:АН + 5 мас. % $(A6)_2$-Co при λ = 470 нм (*1*), 520 нм (*2*), 620 нм (*3*). Момент выключения электрического поля указан вертикальной стрелкой.

Поскольку спектр поглощения фотоиндуцированных изомеров обычно батохромно смещен относительно спектра поглощения равновесных изомеров азосоединений, то максимальное влияние внешнего электрического поля проявляется в видимой области света на длинноволновом краю их спектров поглощения. Во внешнем электрическом поле фотоиндуцированные дипольные моменты переориентируются относительно электрического вектора падающей световой волны, что приводит к изменению оптической анизотропии исследуемых пленок. Внешнее электрическое поле приводит к выстраиванию фотоиндуцированных диполей вдоль силовых линий поля, поляризованный свет меньше взаимодействует с этими диполями и поэтому величина $\delta I_E < 1$. Абсолютное значение $|\delta I_E|$ возрастает при переходе от азокрасителей к их металлокомплексам (рис.6.17). Возможно, этот эффект обусловлен тем, что азохромофоры в $(A5)_2$-

Co, $(A6)_2$-Co связаны ионами металла и под влиянием внешнего электрического поля должна происходить переориентация целой молекулы даже в том случае, если произошла фотоиндуцированная изомеризация только одного хромофора. Последнее означает, что в формировании оптической анизотропии ППК с металлокомплексами участвуют в 2 раза больше азогрупп, по сравнению с ППК и мономерами бисазокрасителей.

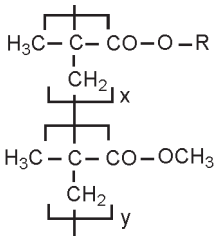
Необычно большие значения $|\delta I_E|$ (свыше 80 %) в исследуемых ППК с добавками бисазокрасителей и их металлокомплексов на основе сополимера ОМА:АН можно объяснить наличием двух азогрупп, которые претерпевают фотоиндуцированную изомеризацию, а также полярных нитрильных групп акрилонитрила в полимерной матрице, которые дополнительно увеличивают дипольный момент, наведенный в образце. Нельзя также исключить из рассмотрения и возможность усиления эффекта из-за сопровождающего ориентацию диполей азокрасителя и полярных нитрильных групп полимера процесса подстройки структурно-мягкой полимерной матрицы.

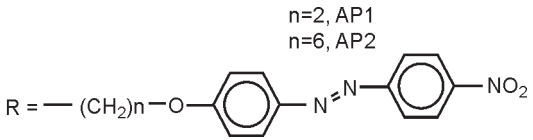
6.6. Электрооптические и фотодиэлектрические свойства пленок метакриловых азополимеров

Фотохромные материалы [71] представляют интерес в качестве сред для записи, хранения и воспроизведения информации в нелинейной оптике и голографии. Среди таких материалов значительное место занимают ароматические азосоединения. Благодаря открытию их фотохромных свойств вещества, известные как азокрасители, находятся на новом пике популярности. Фотохромные изменения в азосоединениях обусловлены фотоиндуцированной *транс-цис* изомеризацией их молекул. При фотовозбуждении *транс*-изомеры переходят в *цис*-форму, полоса поглощения которой (π-π^* полоса) демонстрирует значительный гипсохромный сдвиг по отношению к соответствующей полосе поглощения *транс*-изомеров. Это и обуславливает фотохромный эффект [72]. Другим замечательным свойством многих известных азокрасителей, в первую очередь - производных азобензола, является дихроичность. Благодаря тому, что дипольный момент оптического перехода красителей ориентирован приблизительно вдоль их длинной молекулярной оси, поглощение света молекулами существенно зависит от угла между

осью молекулы и вектором поляризации света. Поэтому ППК на основе азокрасителей могут использоваться в качестве оптически активных сред для регистрации поляризационных оптических голограмм, получения жидкокристаллических структур и материалов для записи информации [73 - 78]. Однако в настоящее время недостаточно исследован вопрос о влиянии длины «спейсера» (группы атомов, связующей азобензольный фрагмент с основной полимерной цепью) на электрооптические и фотодиэлектрические свойства пленок метакриловых азополимеров. Такие исследования имеют значение для разработки новых электрооптических и голографических сред. Поэтому работа [79] посвящена изучению электрооптических и фотодиэлектрических свойств пленок азополимеров в зависимости от длины «спейсера».

Для исследований использованы полимеры А7 и А8, содержащие азобензольный фрагмент в боковой цепи:





A7 (n = 2), A8 (n = 6)

Синтез полимеров производился путем метакрилирования производных азобензола и их последующей радикальной сополимеризации с метилметакрилатом [80]. Структура синтезированных веществ подтверждена ЯМР спектрами. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и эксклюзионной жидкостной хроматографии были измерены температура стеклования T_g и молекулярные массы M_w, M_n соответственных полимеров (Табл. 6.3). Полимеры характеризуются высокой температурой стеклования T_g > 100°С. При увеличении длины алкильного «спейсера» T_g уменьшается за счет появления свободного объема и увеличения подвижности макромолекул.

Образцы для исследований были приготовлены в виде структур со свободной поверхностью ППК: стеклянная подложка –

электропроводящий слой ITO – ППК, и сэндвич-структур: стеклянная подложка – электропроводящий слой ITO – ППК – Ag. Толщина ППК составляла 2 – 3 мкм. В этих образцах измерялись зависимости $D(\lambda)$ и $\delta I_E(\lambda)$, а в образцах сэндвич-структуры измерялись зависимости j_d и j_{ph} от постоянного электрического напряжения U и длины волны света λ, зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ [15] и электрической емкости C от частоты f синусоидального переменного электрического напряжения с амплитудным значением 1 – 30 В без облучения и при облучении светом из области поглощения азополимеров. Величину f изменяли от 80 до $1\cdot10^4$ Гц. Такая методика иногда бывает достаточно информативна при исследовании фотопроводящих свойств полупроводниковых материалов [81]. Из этих измерений рассчитывалась величина $\Delta tg\delta = (tg\delta_{ph} - tg\delta_0)/tg\delta_0$, где $tg\delta_{ph}$ и $tg\delta_0$ соответственно значение тангенса угла диэлектрических потерь после включения и до включения облучения линейно поляризованным светом. В качестве источника света использовалось излучение полупроводниковых светодиодов с λ = 455 нм, 655 нм, прошедшее через поляризатор.

Таблица 6.3. Основные характеристики азополимеров.

Полимер	X, мол.%	T_g, °C	M_n, а.е.	M_w, а.е.	M_w/M_n
A7	20	109	7020	9760	1.39
A8	20	102	8000	11120	1.39

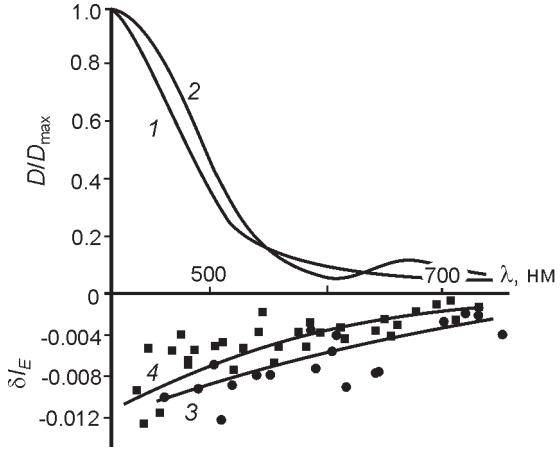


Рис.6.19. Спектральные зависимости D/D_{max} (*1*, *2*) и δI_E (*3*, *4*) в образцах с пленками A7 (*1*, *3*) и A8 (*2*, 4). Зависимости *3*, *4* измерены после облучения образцов светом с λ < 550 нм в течении времени t = 60 мин., прошедшим через поляризатор.

Поглощение пленок А7 и А8 находится в области λ < 550 нм, определяется фотовозбуждением азобензольных групп и мало чувствительно к наличию «спейсера» в составе полимера. На рис.6.19 представлены нормированные графики спектральные зависимости D/D_{max} и δI_E в образцах с пленками А7 (*1*, *3*) и А8 (*2*, *4*).

После включения внешнего электрического поля интенсивность неполяризованного света, прошедшего через образец с пленкой исследуемых соединений, незначительно уменьшается, а после выключения поля восстанавливается до первоначального значения. Влияние электрического поля уменьшается с ростом длины волны λ и не наблюдается для λ > 560 нм. Влияние электрического поля *E* на пропускание света становится более существенным, если образцы были предварительно облучены поляризованным светом из области поглощения азобензольных групп (λ < 550 нм). Наиболее сильное изменение I_0 при включении поля *E* наблюдается в длинноволновой области поглощения исследуемых соединений (в диапазоне λ = 400 – 750 нм) после облучения образцов светом, прошедшим через поляризатор, в течение времени t > 40 мин.

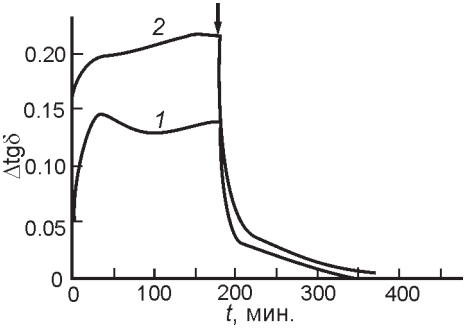


Рис.6.20. Временные зависимости $\Delta tg\delta$ после включения и выключения облучения линейно поляризованным светом с λ = 455 нм в образцах с пленками А7 (*1*) и А8 (*2*). Момент выключения света указан вертикальной стрелкой.

В образцах сэндвич-структуры при использовании светодиода с λ = 655 нм не обнаружен эффект фотопроводимости (j_{ph} < 10^{-4} А/м^2), а также влияние света на tgδ и *C*. При использовании светодиода с λ = 455 нм величина j_{ph} составляет менее 1 % от j_d, но под действием линейно поляризованного света существенно увеличивается tgδ (рис. 6.20) и незначительно возрастает *C*.

Кинетика изменения tgδ после включения и выключения света

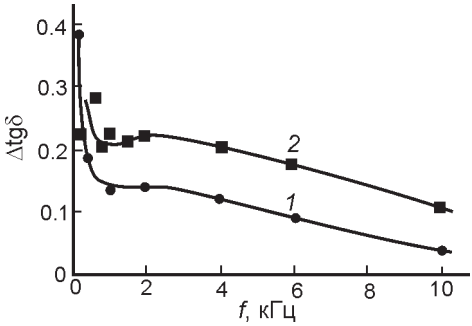


Рис.6.21. Графики зависимости Δtgδ от *f* в образцах с пленками А7 (*1*) и А8 (*2*) после их облучения линейно поляризованным светом с λ = 455 нм в течении *t* = 60 мин.

несимметрична (рис.6.20). При замене ППК А7 на А8 увеличивается максимально достижимое изменение Δtgδ. Обнаруженная особенность исследуемых ППК сохраняется при различных *f* (рис.6.21), что свидетельствует о более высокой чувствительности фотоиндуцированных электрически заряженных центров к внешнему электрическому полю для А8 по сравнению с А7.

Поскольку фотопроводимость исследуемых ППК незначительна, а под действием линейно поляризованного света наблюдается электрооптический эффект и изменение диэлектрических характеристик достигают 40 %, то можно считать, что при облучении линейно поляризованным светом из области поглощения *транс*-изомеров азобензольного хромофора в А7 и А8 происходит *транс-цис*-изомеризация азобензольных фрагментов и изменяется соотношение концентрации фрагментов с различными дипольными моментами. Во внешнем электрическом поле фотоиндуцированные дипольные моменты переориентирвуются относительно электрического вектора падающей световой волны, что приводит к изменению пропускания света этими пленками. Влияние «спейсера» при переходе от А7 к А8 сводится к тому, что во втором случае увеличивается фрагментарная подвижность азобензольных групп.

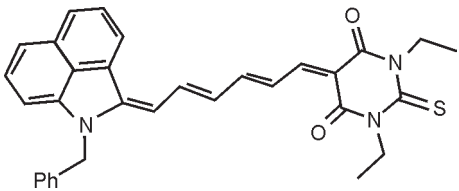
6.7. Сенсибилизация электрооптического эффекта мероцианиновым красителем в полимерах производных азобензола

В предыдущих разделах показано, что ППК, содержащие добавки азокрасителей или азобензольные боковые группы, могут быть использованы в качестве оптических активных сред. Во внешнем

электрическом поле происходит поворот дипольных моментов азобензольных групп, что является причиной электрооптического эффекта в таких ППК. Электрооптический эффект наблюдается для длин волн λ света из области поглощения изомеров азобензольных групп. Для практического применение представляет интерес сенсибилизация этого эффекта в ближней ИК области спектра. Такая возможность может быть реализована путем изменения химической структуры азобензольных групп или при использовании ППК с добавками органических красителей, поглощающих свет в ближнем ИК диапазоне. Это было предметом исследований в работе [59].

Авторами [59] были исследованы ППК на основе полимера А1 и поликомплекса с кобальтом А1-Со (см. раздел 6.2) с добавками мероцианинового красителя МК1 [82], в которых электрооптический эффект наблюдается не только в области поглощения изомеров азобензольных фрагментов, но и в области поглощения мероцианинового красителя МК1.

Для сравнения были использованы ППК на основе поливинилэтилаля (ПВЭ), не обладающего электрооптическими свойствами. На рис.6.22 представлены экспериментальные результаты.



МК1

Пленки ПВЭ без добавок не содержат фрагменты с большими дипольными моментами и прозрачны во всей видимой области света. Спектр поглощения пленок ПВЭ с добавкой МК1 (кривая *3* на рис. 6.22) определяется поглощением красителя. Включение внешнего электрического поля приводит к изменению интенсивности света, проходящего через эти пленки (кривые *3'*, *3"* на рис. 6.22). Поскольку зависимости δI_E от λ одинаковы для неполяризованного и линейно поляризованного света, то можно считать, что в ППК на основе ПВЭ влияние поля *E* на пропускание света связано в основном с перераспределением электронной плотности внутри молекул красителя и изменением их основного состояния [83 - 85].

В образцах с пленками А1 и А1-Со влияние электрического поля *E* на пропускание света становится более существенным, если

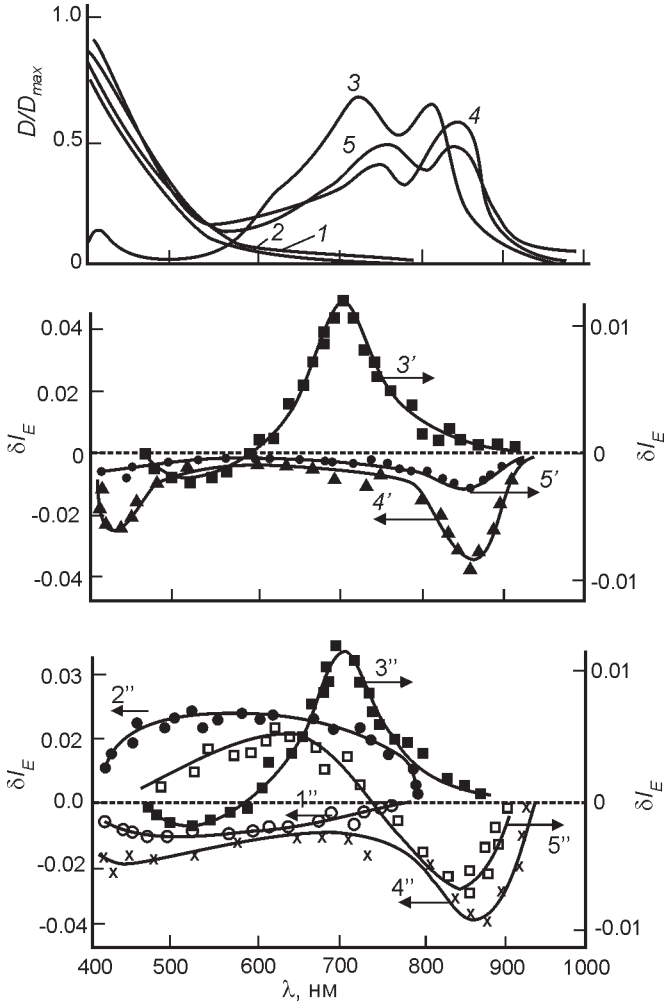


Рис.6.22. Спектральные зависимости *D* (*1 – 5*) и δI_E (*3' - 5'*, *1"- 5"*), измеренные в неполяризованном свете (*3' – 5'*) и в поляризованном свете при $\theta = 90^\circ$ (*1" – 5"*), в образцах с пленками А1 (*1*, *1"*), А1-Со (*2*, *2"*), ПВЭ + 1 мас. % МК1 (*3*, *3'*, *3"*), А1 + 1 мас. % МК1 (*4*, *4'*, *4"*), А1-Со + 1 мас. % МК1 (*5*, *5'*, *5"*).

образцы предварительно были облучены поляризованным светом из области поглощения азобензольных групп (λ < 550 нм) в течении времени t > 30 с (кривые *1”*, *2”* на рис.6.22). Изменение знака δI_E при замене А1 на А1-Со связано с увеличением силы взаимодействия E с ионами Co^{2+} по сравнению с дипольным моментами $\mathbf{P}_A$ азобензольных групп. Электрооптический эффект наблюдается в спектральном диапазоне, соответствующем поглощению изомеров азобензольных групп.

В образцах с пленками А1 и А1-Со, содержащими добавку МК1, влияние поля E на пропускание света максимально в области длин волн λ, соответствующих максимальному поглощению красителя (кривые *4’*, *4”*, *5’*, *5”* на рис.6.22). При этом максимум спектральной зависимости $|\delta I_E|$ батохромно смещен относительно максимума аналогичной зависимости в образцах с пленками А1 и А1-Со без красителя. Изменение знака δI_E в зависимости δI_E от λ для А1-Со с МК1 (кривая *5”* на рис.6.22) при уменьшении λ указывает на аддитивность эффектов влияния электрического поля на пропускание света в области поглощения МК1 и изомеров азобензольных групп.

Для анализа экспериментальных результатов рассмотрен случай равновесной конфигурации изомера азобензольной группы с электрическим дипольным моментом $\mathbf{P}_A$, связанного с ним иона Co^{2+}, а также дипольного момента $\mathbf{P}_D$ оптического перехода молекулы красителя во внешнем электрическом поле. Для простоты расчетов предполагалось, что изменение положения $\mathbf{P}_D$ возможно только в результате поворота $\mathbf{P}_A$ под действием внешнего электрического поля. При этом были использованы модельные представления, рассмотренные в разделе 6.4 (рис.6.8, система уравнений (6.3)). Используя результаты рентгеноструктурного анализа для полимерных азокомплексов, можно было считать, что $\mathbf{P}_A$ лежит в плоскости симметрии и перпендикулярен молекулярной цепочке $\mathbf{r}_1$. Радиус-векторы $\mathbf{r}_2$, $\mathbf{r}_3$ и $\mathbf{r}_4$ описывают соответственно положения иона Co^{2+} и дипольного момента изомера азобензольной группы. Со стороны внешнего электрического поля $\mathbf{E}$ на ион Co^{2+} действует сила $\mathbf{F}_2$, а на дипольный момент $\mathbf{P}_A$ – пара сил $\mathbf{F}_3$ и $\mathbf{F}_4$. В рассматриваемой системе действуют также возвращающие силы $\mathbf{F}_{e1}$ (на молекулярную цепочку изомера азобензольной группы), $\mathbf{F}_{e2}$ (на ион Co^{2+}), пара сил $\mathbf{F}_{e3}$ и $\mathbf{F}_{e4}$ (на дипольный момент изомера азобензольной группы).

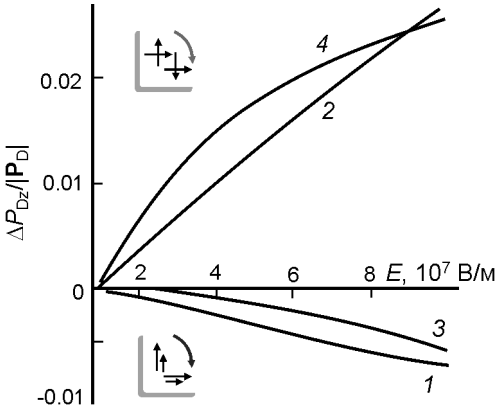


Рис.6.23. Графики зависимости $P_{Dz}/|\mathbf{P}_D|$ от E, рассчитанные для взаимной ориентации $\mathbf{P}_D||\mathbf{P}_A$ (*1, 3*) и $\mathbf{P}_D \perp \mathbf{P}_A$ (*2, 4*) в ППК А1+МК1 (*1, 3*), А1-Co + МК1 (*2, 4*). В расчетах принято $k_3 = k_4 = 0.01k_1$, $P_A = 1$ Д.

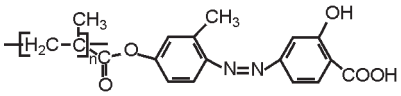
При малых отклонениях от положения равновесия их можно считать пропорциональными смещению соответствующего радиус-вектора из начального положения $\mathbf{r}_{i0}$ в положение $\mathbf{r}_i$: $\mathbf{F}_{ei} = k_i(\mathbf{r}_{i0} - \mathbf{r}_i)$, где коэффициент k_i характеризует квазиупругие силы, возникающие в полимерной молекуле в результате смещения ядер из положения равновесия. Равновесное положение азобензольной группы, а значит $\mathbf{P}_D$, и связанного с ней иона Co^{2+}, определяется решением системы векторных уравнений (6.3) из раздела 6.2. В рассматриваемой геометрии экспериментально регистрируемые изменения деполяризующих свойств исследуемых пленок в области поглощения МК1 должны быть связаны с появлением составляющей P_{Dz} дипольного момента оптического перехода молекулы красителя. На рис.6.23 представлены зависимости относительной величины ($\Delta P_{Dz}/|\mathbf{P}_D|$) изменения z-компоненты нормированного дипольного момента P_{Dz} от напряженности внешнего электрического поля E, полученные в результате численного решения системы уравнений (6.3) для двух крайних случаев: $\mathbf{P}_D||\mathbf{P}_A$ и $\mathbf{P}_D \perp \mathbf{P}_A$.

Из полученных результатов можно заключить, что увеличение поглощения пленок исследованных ППК с добавками красителя в длинноволновой области спектра под действием внешнего электрического поля обусловлено поворотами дипольных моментов азобензольных групп вдоль направления силовых линий электрического поля и, как следствие, поворотами дипольных моментов оптического перехода молекул МК1 перпендикулярно направлению силовых линий E. Наличие в составе ППК координированных ионов

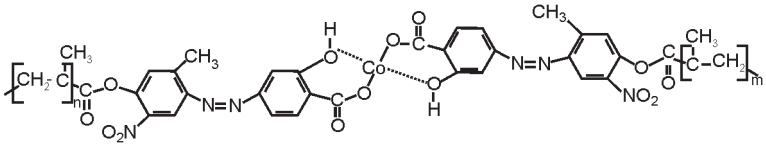
меди уменьшает влияние электрического поля *E* из-за отклонения дипольных моментов азобензольных групп от направления силовых линий поля. Следовательно, в рассматриваемых ППК реализуется случай $\mathbf{P}_D \perp \mathbf{P}_A$.

6.8. Влияние температуры на электрооптические свойства пленок азополимеров и металлокомплексов на их основе

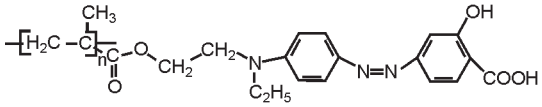
В работе [86] изучены электрооптические свойства пленок азополимеров и поликомплексов при различной температуре в зависимости от наличия в составе азобензольных групп акцепторного и донорного заместителей и «спейсера». Для исследований были использованы полимер А1 и поликомплекс с кобальтом А1-Co (раздел 6.2), а также их структурные аналоги А9, А10 и поликомплексы А9-Co, А10-Co соответственно с акцепторным и донорным заместителями в азобензольном фрагменте, увеличивающими дипольный момент этой группы, и со «спейсером», который увеличивает фрагментарную подвижность боковой группы в полимерной цепи:



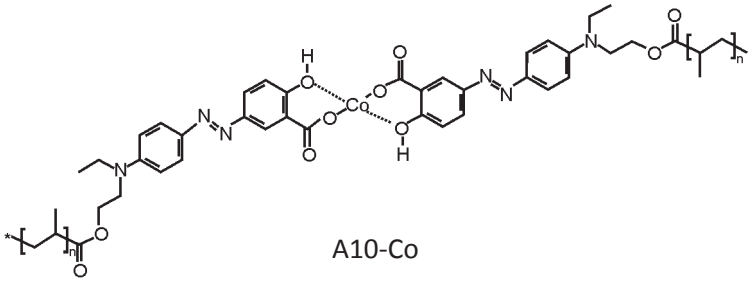
А9



А9-Co



А10



А10-Co

Образцы для исследований были приготовлены в виде структур со свободной поверхностью: стеклянная подложка – электропроводящий слой ITO – полимерная пленка. Толщина полимерных пленок составляла 2 – 4 мкм. В этих образцах измеряли зависимости $D(\lambda)$, $\delta I_E(\lambda)$ и $\delta I_E(T)$. Для температурных измерений δI_E использовали специальный термостат с оптическими окнами, чтобы избежать влияния деполяризующих свойств слоя ITO [7, 9] и влияния коронного разряда на эти свойства при разных температурах. Температура в термостате изменялась в диапазоне +(20 – 100) °C.

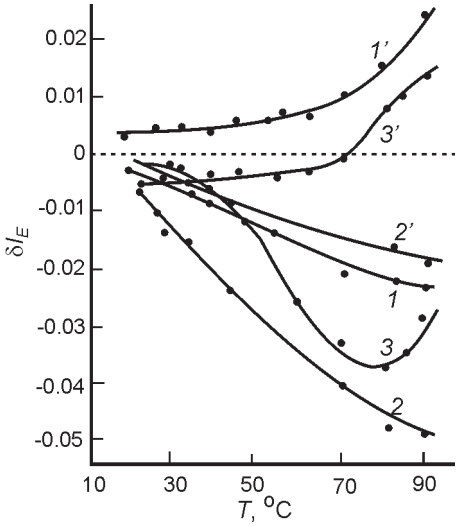


Рис.6.24. Температурные зависимости δI_E, измеренные для λ = 620 нм в образцах с пленками А1 (*1*), А1-Co (*1′*), А9 (*2*), А9-Co (*2′*), А10 (*3*), А10-Co (*3′*) после их облучения в течении 60 мин. линейно поляризованным светом с λ = 530 нм.

Поглощение пленок всех исследуемых соединений находится в области λ< 550 нм, определяется фотовозбуждением азобензольных групп и мало чувствительно к наличию ионов металлов в составе полимера. Незначительный батохромный сдвиг поглощения при переходе от А1, А1-Co к А9, А10-

Со связан с наличием донорного и акцепторного заместителей в хромофоре, которые способны понижать энергию возбужденных состояний органических красителей. При комнатной температуре после включения внешнего электрического поля интенсивность неполяризованного света, прошедшего через образец с пленкой исследуемых соединений, незначительно уменьшается, а после выключения поля восстанавливается до первоначального значения. Влияние электрического поля возрастает в ряду А1, А1-Со; А9, А9-Со; А10, А10-Со, уменьшается с ростом λ и не наблюдается для λ > 560 нм. Влияние электрического поля *E* на пропускание света становится более существенным, если образцы были предварительно облучены поляризованным светом из области поглощения азобензольных групп (λ < 550 нм). Наиболее сильное изменение I_0 при включении поля *E* наблюдается после облучения образцов светом, прошедшим через поляризатор, в течение времени t > 30 мин. После длительного облучения поляризованным светом влияние внешнего электрического поля на пропускание света усиливается в длинноволновой области поглощения исследуемых соединений (в диапазоне λ = 400 – 750 нм). Для времени облучения t < 240 с кинетику изменения интенсивности света от I_0 до I_E и после выключения электрического поля можно описать простыми соотношениями $I(t) = I_0 + (I_E - I_0)(1 - \exp(-t/\tau_E))$ и $I(t) = I_0 + (I_E - I_0)\exp(-t/\tau_E))$, в которых постоянная времени τ_E составляет 60 $\pm$ 10 с для А1, А1-Со, 90 $\pm$ 10 с для А2, А2-Со и 40 $\pm$ 10 с для А3, А3-Со. С увеличением температуры величина τ_E уменьшается, а величина $|\delta I_E|$ возрастает (рис. 6.24). Влияние температуры на $|\delta I_E|$ усиливается в ряду А1 – А3, а величина δI_E отрицательна. Для поликомплексов с кобальтом характерна тенденция к положительному знаку δI_E и эта тенденция усиливается с ростом δI_E.

В пленках исследованных азополимеров и поликомплексов, которые предварительно были облучены линейно поляризованным светом, механизм электрооптического эффекта связан с появлением и накоплением фотоиндуцированных дипольных моментов изомеров азобензольных групп [87 - 89]. Во внешнем электрическом поле фотоиндуцированные дипольные моменты изменяют свою ориентацию относительно электрического вектора падающей световой волны, что приводит к изменению оптической анизотропии этих пленок. Влияние иона металла для образцов с пленками А9-Со

и А10-Со уменьшается по сравнению с А1-Со, т.к. в первом случае увеличился дипольный момент азобензольной группы и поворот этого дипольного момента во внешнем электрическом поле превалирует над смещением иона кобальта, а во втором случае – увеличилась фрагментарная подвижность азобензольных групп. Увеличение температуры в диапазоне до температуры размягчения приводит к возрастанию механической подвижности изомеров азобензола и, как следствие, к возрастанию $|\delta I_E|$.

6.9. Электрооптические свойства пленочных полимерных композитов, содержащих гетерометаллические комплексы

В работах [91, 92] изучено влияние электрического поля на пропускание линейно поляризованного света пленками композитов на основе поливинилбутираля с добавками частиц комплексов Cu(II)/Mn(II) с «каркасным» и «плоскостным» строением. Обнаружено возникновение анизотропии поглощения света, вызванное действием электростатического поля. Величина эффекта возрастает при увеличении расстояния между катионом и анионом, а его знак изменяется на противоположный при изменении пространственного строения комплекса. Предложена феноменологическая модель, согласно которой электрооптические свойства композитов обусловлены изменением взаимной ориентации строительных блоков комплексов под действием внешнего электрического поля.

Гетерометаллические комплексы переходных металлов могут обладать свойствами молекулярных магнетиков и чувствительны к электромагнитному излучению в видимом спектральном диапазоне [93 - 95]. Это предполагает возможность их использования в фоточувствительных средах для оптоэлектроники, например, в составе ППК на основе органических полимеров [96 - 99]. Однако до настоящего времени не исследовалась возможность создания на основе ППК электрооптических модуляторов света в области d-d-переходов ионов металлов. Поэтому авторами [91, 92] было изучено влияния внешнего постоянного электрического поля на пропускание монохроматического поляризованного света в пленках органического полимера с добавками частиц комплексов Cu(II)/Mn(II), содержащих в качестве одного из строительных блоков комплексные катионы $Cu(L)_2^{2+}$ (L – этилендиамин - en или N,N-диметилэтилендиамин - Me_2en).

В качестве объектов исследования были выбраны гетерометаллические комплексы $[Cu(en)_2][Mn(mal)_2(H_2O)_2]$ (mal – анион малоновой кислоты) (Sub1), $[Cu(en)_2][MnCl_4]\cdot dmf$ (dmf – диметилформамид) (Sub2), $[Cu(en)_2][MnCl_4]\cdot dmso$ (dmso - диметилсульфоксид) (Sub3), $[Cu(Me_2en)_2][Mn_2(ox)_3]\cdot 2H_2O$ (ox – анион щавелевой кислоты) (Sub4) и $[Cu(en)_2][Mn_2(ox)_3]\cdot 6H_2O$ (Sub5), имеющие различное пространственное «плоскостное» (Sub1-Sub4) и «каркасное» (Sub5) строение. Выбор таких веществ обусловлен тем, что комплексные катионы $Cu(L)_2^{2+}$ имеют плоскостное строение и характеризуется симметрией D_{4h}. Электрические дипольные переходы в соединениях с такой симметрией поляризованы [100]. Двукратно вырожденное представление E_u определяет симметрию оптического перехода в плоскости, а невырожденное представление A_{2u} характеризует симметрию перехода перпендикулярно плоскости комплексного катиона. Поэтому было сделано предположение о том, что сильное внешнее электрическое поле способно изменять взаимное расположение электрически заряженных частиц катион-анионной пары и при этом вызывать электрооптический эффект в области d-d-переходов ионов меди. Электрооптические свойства Sub1-Sub5 сравнивались с соответствующими свойствами ацетата меди $Cu(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$ (Sub6) и оксалата марганца $Mn(C_2O_4)\cdot 2H_2O$ (Sub7). Для приготовления ППК использовался полимер ПВБ, который обладает высокими пленкообразующими и оптическими свойствами.

Образцы для исследований были приготовлены в виде структур со свободной поверхностью: стеклянная подложка – ППК, стеклянная подложка – электропроводящий слой ITO – ППК. Методика приготовления образцов описана выше. Концентрация Sub1-Sub5 (частицы размером < 105 нм), Sub6, Sub7, Sub6+Sub7 составляла 33 мас. %. Толщина *L* слоев ППК была 3 - 4 мкм.

В спектральном диапазоне λ = 350 – 900 нм были измерены спектры оптической плотности и величина $\delta I_E = (I_E - I_0)/I_0$, где I_0 и I_E – соответственно интенсивности монохроматического света, прошедшего через образец до и после наложения внешнего электрического поля. Для облучения образцов использовался как неполяризованный, так и поляризованный свет. Во втором случае образец помещался между двумя поляризаторами, для которых угол между направлением плоскостей поляризации составлял 90°.

Электрическое поле напряженностью $E = 1 \cdot 10^8$ В/м в ППК создавалось с помощью коронного разряда. Коронирующее устройство с образцом помещалось в термостат, чтобы избежать эффектов деполяризации света в слоях ITO (раздел 6.1). Величина λI_E определялась в зависимости от λ, времени t после включения и выключения электрического поля.

Полосы с максимумом λ_{max} ≈ 600 – 650 нм в спектрах поглощения Sub1-Sub6 (рис.6.25) обусловлены d-d-переходами ионов меди (П). Sub7 не имеет существенного поглощения в видимой области. В образцах ППК с Sub1, Sub6, Sub7, Sub6+Sub7 не обнаружено влияния поля *E* на пропускание как неполяризованного, так и поляризованного света. Интенсивность линейно поляризованного света, прошедшего через ППК с Sub2-Sub5, изменяется при включении электрического поля (рис.6.25) и восстанавливается после его выключения. Постоянная времени изменения I_0 после включения поля *E* составляет 30 – 50 с, а после выключения *E* 90 –110 с. Для ППК с Sub2-Sub5 изменения I_0 наблюдаются в пределах полосы поглощения. Значение $|\delta I_E|$ увеличивается при замене Sub2 на Sub3-Sub5, но знак δI_E изменяется при переходе от Sub2-Sub4 к Sub5 (рис.6.25): для ППК с Sub2-Sub4 $\delta I_E < 0$, а для ППК с Sub5 $\delta I_E > 0$.

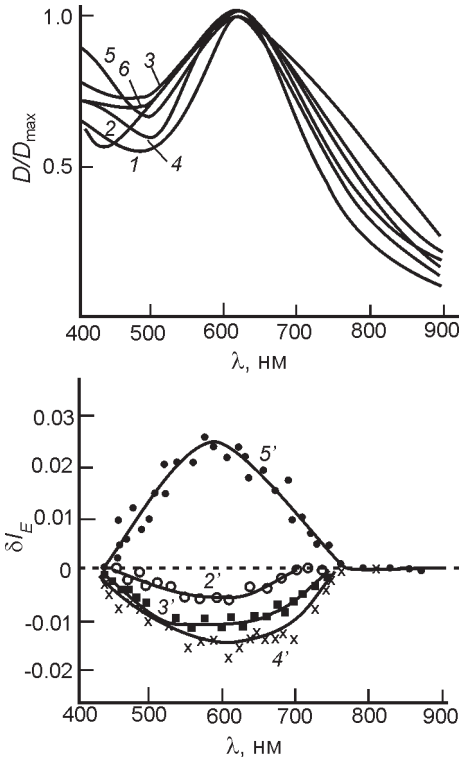


Рис.6.25. Спектры поглощения (*1 – 6*) и δI_E (*1' – 5'*) в образцах ППК с Sub1 (*1, 1'*), Sub2 (*2, 2'*), Sub3 (*3, 3'*), Sub4 (*4, 4'*), Sub5 (*5, 5'*), Sub6+Sub7 (*6*).

Для выяснения природы электрооптического эффекта было сделано предположение о том, что в рассматриваемых ППК происходит фотогенерация ЭДП. Под действием линейно поляризованного света возникает фотоиндуцированная оптическая анизотропия, которая изменяется в пространстве под влиянием электрического поля *E* из-за переориентации дипольного момента ЭДП. При наложении E изменяется преимущественная ориентация носителей заряда, образовавшихся из возбужденных светом комплексных катионов меди. Основанием для сделанного предположения о фотогенерации ЭДП является то, что ППК с подобными гетерометаллическими комплексами, а также Sub6, Sub6+Sub7 могут обладать фотопроводимостью [91, 96, 97]. Однако, отсутствие влияния поля E на пропускание линейно поляризованного света в ППК с Sub1, Sub6, Sub6+Sub7 свидетельствует о том, что рассматриваемая причина не может быть основной при объяснении природы электрооптического эффекта в ППК с Sub2-Sub5. Можно было бы допустить, что оптическая анизотропия возникает не вследствие поляризации электрических дипольных моментов ЭДП, а за счет накопления ориентированных в пространстве дипольных моментов, создаваемых неравновесными носителями заряда и локализованными на границах частиц Sub1-Sub5. При этом после фотогенерации ЭДП носители заряда диссоциируют во внешнем электрическом поле внутри частиц, достигают их границ и захватываются на ловушки вблизи границ, которые являются центрами захвата и рекомбинации. Заполнение таких ловушек в принципе может приводить к увеличению тока проводимости, что и наблюдалось экспериментально в работах [96, 97]. Рассматриваемый механизм должен быть одинаков для всех ППК, однако при переходе от ППК с Sub2-Sub4 к ППК с Sub5 знак δI_E изменяется на противоположный (рис. 6.25).

Можно предположить, что электрооптический эффект в ППК с Sub2-Sub5 обусловлен изменением взаимной ориентации строительных блоков в комплексе. Для объяснения наблюдаемого эффекта на рис.6.26 катион $Cu(L)_2^{2+}$ представлен схематически в виде прямоугольника ABCD с диагоналями 2*d*, который удерживается электростатическими силами либо между плоскостями аниона (рис. 6.26, *а*) как у соединений Sub2-Sub4, либо внутри аниона «каркасного» строения (рис.6.26, *б*) как в случае Sub5. Взаимодействие

электрического заряда комплексного катиона с внешним электрическим полем E приводит к его смещению от положения равновесия (r_0). При этом может измениться z-составляющая (p_z) оптического d-d-перехода (p) и взаимодействие световой волны (**e**, ***h***, ***k***) с комплексным катионом. После выключения внешнего электрического поля катион возвращается в исходное положение в результате воздействия возвращающих сил упругости.

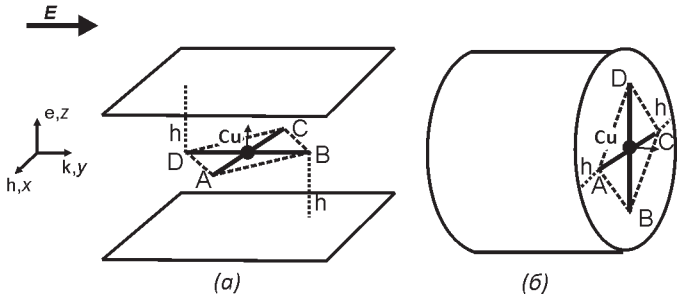


Рис.6.26. Модели комплексов «плоскостного» (*а*) и «каркасного» строения (*б*).

Для проверки сделанного предположения было проведено численное моделирование зависимости $p_z/|\mathbf{p}|$ от E для систем, представленных на рис.6.26. Предполагалось, что максимальное действие внешнего электрического поля и максимальный эффект достигаются для частиц гетерометаллических комплексов, которые в изотропных пленках ППК расположены вдоль направления силовых линий поля и их анионы оказывают меньшее экранирующее влияние. Была решена следующая система уравнений:

$$\sum_i F_{ei} + \sum_i F_{hi} + \mathbf{F}_0 = 0 \qquad (6.4)$$

$$\sum_i M_{ei} + \sum_i M_{hi} = 0 \qquad (6.5)$$

где $F_0 = 2qE$ – сила действия внешнего электрического поля на комплексный катион меди, q – элементарный электрический заряд; $F_{ei} = -k(r_i - r_0)$ и $M_{ei} = [r_i \cdot F_{ei}]$ – сила упругости (Гука) и момент этой силы, действующие на i-ю вершину прямоугольника ABCD, k – коэффициент

пропорциональности, который был параметром моделирования; $F_{hi} = -k_h(r_i - r_0 - h_i r_i / |r_i|)$ и $M_{hi} = [r_i \cdot F_{hi}]$ – сила водородной связи (при ее наличии) и момент этой силы, действующие на *i*-ю вершину прямоугольника ABCD, h_i – длинна этой водородной связи, k_h – коэффициент пропорциональности, который был параметром моделирования и выбирался из условия $k_h = 10^2 k$.

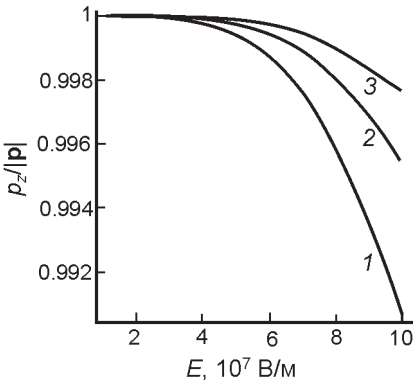


Рис.6.27. Результаты численного моделирования зависимости $p_z/|\mathbf{p}|$ от E для случая «плоскостного» строения и значений $k = 1.6\cdot10^{-3}$ (*1*), $2.0\cdot10^{-3}$ (*2*), $2.4\cdot10^{-3}$ (*3*).

На рис.6.27 и рис.6.28 представлены результаты численного моделирования зависимости $p_z/|\mathbf{p}|$ от электрического поля E для случая расположения катиона между плоскостями аниона (Sub2-Sub4, рис.6.26, *а*), а на рис.6.29 – для случая расположения катиона внутри аниона «каркасного» строения

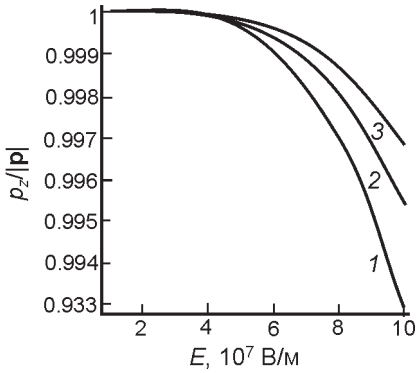


Рис.6.28. Результаты численного моделирования зависимости $p_z/|\mathbf{p}|$ от E для случая «плоскостного» строения и значений d =2.4 Å (*1*), 3.0 Å (*2*), 3.6 Å (*3*).

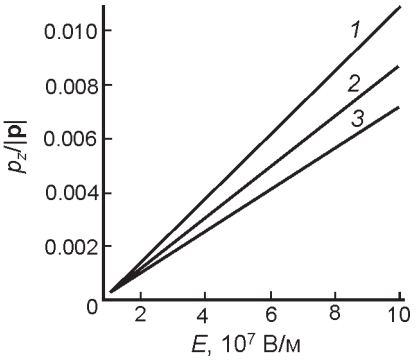


Рис.6.29. Результаты численного моделирования зависимости $p_z/|\mathbf{p}|$ от E для случая «каркасного» строения и значений $k = 1.6\cdot10^{-3}$ (*1*), $2.0\cdot10^{-3}$ (*2*), $2.4\cdot10^{-3}$ (*3*).

(Sub5, рис.6.26, *б*). Эффект изменения p_z отсутствует при выборе очень больших значений параметров k_h или k, что было бы необходимым при моделировании изменения равновесного положения катиона для ППК с Sub1 и Sub6, Sub6+Sub7.

Из полученных результатов расчетов видна качественная корреляция предложенной модели с экспериментальными результатами: величина электрооптического эффекта увеличивается при уменьшении сил упругости, а знак наблюдаемого эффекта изменяется в зависимости от пространственного строения гетерометаллического комплекса. Обнаруженный эффект может быть использован при разработке новых материалов для оптоэлектроники на основе ППК.

Литература к главе 6

1. Келих С. Молекулярная нелинейная оптика. Перевод с польского // М., Наука, 1981.
2. Давиденко Н.А., Ищенко А.А. Электролюминесценция новых окрашенных полимерных монослоев в сэндвич-структурах // Письма в ЖТФ.- 2002.- Т.28, №11.- С.84.
3. Zhu J., Hsu C. M., Yu Z., Fan S., Cui Y. Nanodome solar gells with efficient light management and Self-Cleaning // Nano Letters.- 2010.- V.6, №9.- P.1979.
4. Гришина, А. Д.; Шапиро, Б. И.; Перешивко, Л. Я.; Кривенко, Т. В.; Савельев, В. В.; Берендяев, В. И.; Rychwalski, R. W.; Ванников, А. В. Фоторефрактивные композиты ИК-диапазона на основе полиимида и J-агрегатов цианинового красителя // Высокомолекулярные соединения. Серия А.- 2005.- Т.47, №2.- С.285.
5. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография. Перевод с анг.// М., Мир, 1973.
6. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников // Киев, Лыбидь, 1994.
7. Davidenko N.A., Pavlov V.A., Chuprina N.G., Davidenko I.I., Baath L. Thermal influence on passing of polarized light through the ITO layers // J. Appl. Phys.- 2006.- V.100.- P.02311.
8. Ушенко А.Г., Ермоленко С.Б. О тонкой поляризационной структуре спеклов лазерного излучения // Укр. физ. журн.- 1989.- Т.34, №7.- С.1013.

9. Давиденко Н.А., Куранда Н.Н., Павлов В.А., Попенака А.Н., Чуприна Н.Г. Деполяризация света в слоях SnO_2:In_2O_3 // Письма в ЖТФ.- 2006.- Т.32, №4.- С.32.
10. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Костенко Л.И., Кувшинский Н.Г., Кулинич А.В., Меленевский Д.А., Мысык Д.Д., Мысык Р.Д., Павлов В.А., Чуприна Н.Г. Голографические регистрирующие среды на основе систем с внутри и межмолекулярным переносом заряда // Химия высоких энергий.- 2005.- Т.39, №4.- С.297.
11. Kasyanyuk D., Davidenko N., Kurioz Y., Savchenko I., Reznikov Y. Electro- and photosensitive azopolymer for alignment of liquid crystals // Optics Express. – 2015. - V.23, N 20. - P.26660.
12. Ушенко А.Г., Ермоленко С.Б. О тонкой поляризационной структуре спеклов лазерного излучения // Укр. физ. журн.- 1991.- Т.36, №1.- С.33.
13. Ushenko A.G. Polarization structure of scattering laser fields // Optical Engineering.- 1995.- V.34, №4.- P.1088.
14. Ангельский О.В., Ушенко А.Г., Ермоленко С.Б., Бурковец Д.Н., Пишак В.П., Ушенко Ю.А., Пишак О.В. О поляризационной визуализации мультифрактальных структур в диагностике патологических изменений биотканей // Оптика и спектроскопия.- 2000.- Т.89, №5.- С.866.
15. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
16. Судзуки Т., Есинага Х.,Такеути С. Динамика дислокаций и пластичность // М., Мир, 1989.
17. Faghihi K., Shabanian M., Ghadiry L. New copolyamides containing azobenzene groups and different diacid and diamine in the main chain: synthesis and characterization // J. Chil. Chem. Soc.- 2010.- V.55, N2.- P.212.
18. Ribierre J.C., Cheval G., Huber F., Mager L., Fort A., Muller R., Mery S., Nicoud J. F. Direct comparison of mechanical and electro-optic responses of a low Tg photorefractive doped polymer // J. Appl. Phys.- 2002.- V.91.- P.1710.
19. Janus K., Matczyszyn K., Sworakowski J., Biernat J.F., Galewski Z. Kinetics of photochromic reactions of substituted azobenzenes in solution, and in liquid crystalline and polymer matrices // Mol. Cryst. Liq. Cryst.- 2001.- V.361.- P.143.
20. Yaroshchuk O., Tereshcenko A., Zakrevskyy Yu., Shanski I. 3D Orien-

tational structures in azopolymers studied by UV absorption method // Mol. Cryst. Liq. Cryst.- 2001.- V.361.- P.187.
21. Larcipete M.C., Dini D., Ostuni R., Sibilla C., Bertollotti M., Alverez-Mico X., Gomez-Bombarelli R., Cappaddu M., Scalora M., Bloemer M.J. Optical switching of a photo- chromic bis-phenylazo compound in PMMA films // J. Mat. Science.- 2007.- V.42, N18.- P.7866.
22. Ribierre J.C., Cheval G., Huber F., Mager L., Fort A., Muller R., Mery S., Nicoud J. F. Direct comparison of mechanical and electro-optic responses of a low T g photorefractive doped polymer // J. Appl. Phys.- 2002.- V.91, N3.- P. 1710.
23. Лебедева Г.К., Иванова В.Н., Иванов С.А., Лукошкин В.А., Смирнов Н.Н., Соколова И.М., Хохлова Л.В., Кудрявцев В.В. Фотоиндуцированное двойное лучепреломление в гребнеобразных поли-н-фторалкил метакрилатах и их углеводородных аналогах с нелинейнооптическими хромофорами в боковых цепях // ФТТ.- 2004.- Т.46. № 3.- С.549.
24. Борщ А.А., Бродин М.С., Волков В.И., Ляховецкий В.Р., Куценко А.С. Нелинейность рефракции полимера на основе эпоксида с 4-аминоазобензолом, обусловленная ориентацией молекул азобензола при импульсном лазерном возбуждении // Квантовая электроника.- 2003.- Т.33, №5.- С.441.
25. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов // М., Физматлит, 2009.
26. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокомпозитов // Успехи химии.- 2011.- Т.80, №3.- С.272.
27. Долгушин Ф.М., Яновский А.И., Антипин М.Ю. Металлациклопентадиены: особенности строения и координации в комплексах переходных металлов // Успехи химии.- 2004.- Т.73, №6.- С.563.
28. Nanasawa M., Nishiyama T., Kamogawa H. Synthesis and photoregulated metal coordination of azobenzene polymer having ion binding sites // Polym. J.- 1991.- V.23, N2.- P.127.
29. Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г. Высоконаполненные полимерные волокна: электромагнитные свойства // Высокомолек. соед. А.- 2004.- Т.46, №3.- С.461.
30. Никитин Л.В., Миронова Л.С., Корнев К.Г. Магнитные,

упругие, структурные и магнитодеформационные свойства магнитоэластиков // Высокомолек. соед. А.- 2004.- Т.46, №3.- С.498.
31. Грановский А.Б., Инуе М., Клерк Ж.П., Юрасов А.М. Магниторефрактивный эффект в нанокомпозитах: зависимость от угла падения и поляризации света // ФТТ.- 2004.- Т.46, №3.- С.484.
32. Филиппов А.П. Магнитооптические свойства полимерных жидких кристаллов // Высокомолек. соед. А.- 2004.- Т.46. №3.- С.527.
33. Калинников В.Т., Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М. Современная магнетохимия обменных кластеров // Успехи химии.- 2003.- Т.72. №12.- С.1123.
34. Аверьянов Е.М. Взаимосвязь молекулярной структуры дискоидных нематиков с их ориентационной упорядоченностью и особенностями фазового перехода нематик-изотропная жидкость // ФТТ.- 2004.- Т.46, №8.- С.1509.
35. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А., Попенака А.Н., Яндюк А.А. Оптические, электро- и фотофизические свойства пленок поликомплексов производных азобензола с кобальтом // Оптика и спектроскопия.- 2006.- Т.101, №6.- С.966.
36. Ванников А.В, Гришина А.Д. Фоторефрактивный эффект в полимерных системах // Успехи химии.- 2003.- Т. 72, № 6.- С.531.
37. Savchenko I., Davidenko N., Davidenko I., Popenaka A., Syromyatnicov V. Syntesis and electrooptical properties of metal-containing azopolymers // Mol. Cryst. Liq. Cryst.- 2007.- V.467.- P.203/(555).
38. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей // Киев, Наукова думка, 2005.
39. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Смертенко П.С., Фененко Л.И. Электропроводность сэндвич-структур с полимерными пленками, допированными органическими красителями с атомами бора и металла // Электрохимия.- 2003.- Т.39, №3.- С.294.
40. Kuvshinsky N.G., Davidenko N.A., Reshetnyak V.V., Savransky L.I., Sheptun V.L. The influence of radical-anion electron density distribution on the dissociation efficiency of a bound electron-hole pair in carbazole-containing semiconductors // Chem. Phys. Lett.- 1990.- V.165, N4.- P.323.

41. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А. Закономерности и природа изменения во внешнем постоянном электрическом поле спектров оптического поглощения полиметиновых красителей в полимерных матрицах // Оптика и спектроскопия.- 2001.- Т.91, №4.- С.604.
42. Davidenko N.A., Zabolotny M.A., Ishchenko A.A. Electronic absorption spectra of symmetric cationic dye in constant electric field // Spectrochimica Acta. Part A.- 2005.- V.61.- P.213.
43. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. Перевод с англ. под ред. Мотулевич Г.П. // М., Наука, 1973.
44. Uchida E., Kawatsuki N. Influence of wavelength of light on photoinduced orientation of azobenzene-containing polymethacrylate film // Polymer Journal.- 2006.- V.38.- P.724.
45. Goldenberg L.M, Kulikovsky L., Gritsai Y., Kulikovska O., Tomczyk J., Stumpe J. Very efficient surface relief holographic materials based on azobenzene-containing epoxy resins cured in films // J. Materials Chemistry.- 2010.- V.20, N41.- P.9161.
46. Какичашвили Ш.Д. Поляризационная голография. // УФН. – 1978. – Т.126. – С.681.
47. Uraev D.V., Shmalhausen V.I., Simonov A.N., Shibaev V.P., Stakhanov A.I. Photoreversible holographic recording in azo-dye-containing polymer films //Proc. SPIE.- 2003.- V.5135.- P.142.
48. Savchenko I., Davidenko N., Davidenko I., Popenaka A., Sinyugina A. Influence of the chromophore concentration on the electro-optical effect in polycomplexes of azobenzene derevative // Mol. Cryst. Liq. Cryst.- 2008.- V.497.- P.316/(648).
49. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Savchenko I.A., Popenaka A.N., Baath L.B. Electro-optical effect in films of azobenzene polycomplexes with cobalt // J. Appl. Phys.- 2008.- V.103, N9.- P.094223.
50. Landing W.M., Haraldsson C., Paxeus N. Vinyl polymer agglomerate based transition metal cation-chelating ion-exchange resin containing the 8-hydroxyquinoline functional group // Anal. Chem.- 1986.- V.58.- P.3031.
51. Du N., Mei Q., Lu M. Quinolinate aluminum and zinc complexes with multi-methyl methacrylate end groups: synthesis, photoluminescence, and electroluminescence characterization // Synthetic Metals.- 2005.- V.149.- P.193.

52. Zidan A.S.A., El-Said A.I., El-Meligy M.S., Aly A.A.M., Mohammed O.F. Mixed ligand complexes of 5-arylazo-8-hydroxyquinoline and α-amino acids with Co(II), Ni(II) and Cu(II) // J. Thermal Analysis and Calorimetry.- 2000.- V.62.- P.665.
53. Pan L., Yang Q., Jin M., Sun G., Jiang Z. Temperature dependence of photo-induced birefringence in azo-doped polymers containing different substitutions // J. Phys. D: Appl. Phys.- 2004.- V.37.- P.1002.
54. Oliveira O.N., Santos D.S., Balogh D.T., Zucolotto V., Mendonca C.R. Optical storage and surface-relief gratings in azobenzene-containing nanostructured films // Advances in colloid and interface science.- 2005.- V.116, N1- P.179.
55. Zhao X.Y., Wang M.Z. Structure dependence of photochromism and thermochromism of azobenzene-functionalized polythiophenes // Express Polymer Letters.- 2007.- V.1, N7.- P.450.
56. Cao H.Z., Zhang W., Zhu J., Chen X.R., Cheng Z.P., Wu J.H., Zhu X.L. Azo polymers with electronical push and pull structures prepared via RAFT polymerization and its photoinduced birefringence behavior // Express Polymer Letters.-2008.- V.2, N8,- P.589.
57. Кульберг Л.М. Синтезы органических реактивов для неорганического анализа // М., Гос. Научно-техническое изд-во химической литературы, 1947.
58. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Savchenko I.A., Sinyugina A.T., Studzinskii S.L., Popenaka A.N., Tonkopieva L.S., Kolendo A.Yu., Ankin A.N. Electro-optical properties of polymeric «guest-host» system doped with 8-hydroxyquinoline azo dyes and cobalt complexes thereof // Functional Materials.- 2009.- V.16, N3.- P.335.
59. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А., Попенака А.Н., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Кулинич А.В. Сенсибилизация электрооптического эффекта мероцианиновым красителем в полимерах производных азобензола // Химия высоких энергий.- 2008.- Т.42, №2.- С.154.
60. Che P., He Ya., Wang X. Hyperbranched azo-polymers synthesized by azo-coupling reaction of an AB2 monomer and postpolymerization modification // Macromolecules.- 2005.- V.38.- P.8657.
61. Deng Y., Luo Y., Wang P., Lu Y., Ming H., Zhang Q. All-optical switching based on azo polymer material // Chin. Phys. Lett.- 2007.- V.24, N10.- P.2849.

62. Shen J., Huang J., Luo Y., Zhang Q., Wang K. Photo-induced alignment behavior of azobenzene-containing polymer films with different cross-linking degree // Chin. J. Chem. Phys.- 2008.- V.21, N5.- P.493.
63. Давиденко Н.А., Савченко И.А., Давиденко И.И., Попенака А.Н., Шумелюк А.Н., Бедарев В.А. Запись голограмм и электрооптический эффект в полимерах и поликомплексах производных азобензола с кобальтом // ЖТФ.- 2007.- V.77, №4.- С.60.
64. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Павлов В.А., Попенака А.Н., Савченко И.А., Шумелюк А.Н. Регистрирующая среда на основе полимерного комплекса азобензола с кобальтом для поляризационной голографии // Теоретическая и экспериментальная химия.- 2009.- Т.45, №1.- С.46.
65. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Павлов В.А., Попенака А.Н., Савченко И.А., Шумелюк А.Н. Запись поляризационных голограмм в пленках поликомплекса азобензола с кобальтом // Оптический журнал.- 2008.- Т.75, №8.- С.65.
66. Cojocariu K., Rochon P. Thermotropic side-chain liquid crystalline copolymers containing both mono- and bisazobenzene mesogens: Synthesis and properties // Macromolecules.- 2005.- V.38.- P.9526.
67. Давиденко Н.А., Надтока О.Н., Сыромятников В.Г., Студзинский С.Л., Тонкопиева Л.С., Анкин А.Н. Электрооптические свойства и фотополяризационная анизотропия пленок метакриловых азополимеров // Журнал прикладной спектроскопии.- 2009.- Т.76, №2.- С.308.
68. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Попенака А.Н., Савченко И.А., Студзинский С.Л. Влияние взаимодействия азобензольных групп в полимерных композитах на их электрооптические свойства // Теоретическая и экспериментальная химия.- 2009.- Т.45, №6.- С.336.
69. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А., Студзинский С.Л. Электрооптические свойства пленочных полимерных композитов с бисазокрасителями и металлокомплексами на их основе // Журнал прикладной спектроскопии.- 2012.- Т.79, №3.- С.502.
70. Савченко И.А., Синюгина А.Т., Давиденко Н.А., Сыромятников В.Г., Студзинский С.Л., Колендо А.Ю. Полимерные системы на основе 8-оксихинолина и их электрооптические свойства // Укр. хим. журн.- 2011.- Т.77, № 3-4.- С.53.

71. Brown G.H. Photochromism // N.Y., Willey, 1971.
72. Blinov L., Chigrinov V. Electrooptical effects in liquid crystal materials // N.Y., Springer, 1994.
73. Tamaoki N. Cholesteric liquid crystals for color information technology // Advanced Materials.- 2001.- V.13, N15.- P.1135.
74. Петрова С.С., Шевердова В.Г. Исследование спектров кругового дихроизма в протравных азокрасителях // ЖТФ- 2007.- Т.77, №5.- С.65.
75. Yu Y., Nakano M., Ikeda T. Directed bending of a polymer film by light // Nature.- 2003.- V.425.- P.145.
76. Sasaki T., Emoto A., Shioda T., Ono H. Transmission and reflection gratings formed in azo-dye-doped chiral nematic liquid crystals // Appl. Phys. Lett.- 2009.- V.94.- P.023303.
77. Jenkins M.W., Patel P., Deng H., Montano M.M., Watanabe M., Rollins A. M. Phenotyping transgenic embryonic murine hearts using optical coherence tomography // Appl. Opt.- 2007.- V.46, N10.- P.1776.
78. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Попенака А.Н., Савченко И.А., Шумелюк А.Н. Пленки поликомплексов замещенного азобензола с кобальтом для поляризационной голографии // Журнал прикладной спектроскопии.- 2007.- Т.74, №6.- С.830.
79. Давиденко Н.А., Надтока О.Н., Сыромятников В.Г., Студзинский С.Л., Тонкопиева Л.С., Анкин А.Н. Электрооптические свойства и фотополяризационная анизотропия пленок метакриловых азополимеров // Журнал прикладной спектроскопии.- 2009.- Т.76, №2.- С.308.
80. Надтока, О.Н., Ярощук О.В., Бедная Т.В., Ольховик Л.А., Сыромятников В.Г. Фотоиндуцированная ориентационная упорядоченность в ряду метакриловых азополимеров // Высокомолекулярные соединения. Сер. А и Б.- 2010.- Т. 52, N 3.- С.414.
81. Аванесян В.Т., Баранова Е.П. Низкочастотные фото диэлектрические процессы в поликристаллических слоях $PЬ_30_4$ // Письма в ЖТФ.- 2007.- Т.33, №10.- С.49.
82. Kulinich A.V., Derevyanko N. A., Ishchenko A. A., Bondarev S. I., Knyukshto V. N. Structure and fluorescent properties of merocyanines based on N,N-diethylthiobarbituric acid // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.- 2008.- V.197, N1.- P.40.

83. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А. Закономерности и природа изменения во внешнем постоянном электрическом поле спектров оптического поглощения полиметиновых красителей в полимерных матрицах // Оптика и спектроскопия.- 2001.- Т.91, №4.- С.604.
84. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Zabolotny M.A. Peculiarities of absorption spectra of organic dies in electric field // Procedings of SPIE. – 2004. – V.5507. – P.164.
85. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Студзинский С.Л., Павлов В.А., Четыркин А.Д., Чуприна Н.Г. Влияние постоянного электрического поля на фотолюминесценцию и фотопроводимость полимерных пленок, допированных катионными полиметиновыми красителями с концевыми группами различной ионности // Оптика и спектроскопия. – 2009. - Т.106, №2. - С.267.
86. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А., Попенака А.Н. Влияние температуры на электрооптические свойства пленок азополимеров и металлокомплексов на их основе // Теоретическая и экспериментальная химия.- 2008.- Т.44, №3.- С.153.
87. Natansohn A., Rochon P. Photoinduced motions in azo-containing polymers // Chem. Rev.- 2002.- V.102.- P.4139.
88. Comstock M.J., Cho J., Kirakosian A., Crommie M.F. // Phys. Rev. B.- 2005.-V.72.- P.153414.
89. Yager K.G., Barrett C.J. Novel photo-switching using azobenzene functional materials // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.- 2006.- V.182.- P.250.
90. Savchenko I., Davidenko N., Davidenko I., Popenaka A., Syromyatnikov V. Syntesis and electrooptical properties of metal-containing azopolymers // Mol. Cryst. Liq. Cryst.- 2007.- V.468.- P.203.
91. Безнищенко А.А., Давиденко Н.А., Кокозей В.Н., Маханькова В.Г. Электрические и электрооптические свойства пленочных композитов, содержащих органический полимер и гетерополиядерные оксалатные Cu(II)/Mn(II) комплексы // Доповіді НАНУ- 2007, №5.- С.136.
92. Безнищенко А.А., Маханькова В.Г., Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Кокозей В.Н., Попенака А.Н. Электрооптический эффект в полимерных композитах, содержащих гетерометаллические Cu(II)/Mn(II)-комплексы // Журнал прикладной спектроскопии.-

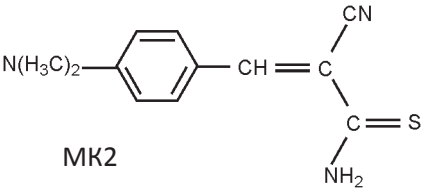
2007.- Т.74, №4.- С.481.
93. Ohkoshi S., Tokoro H., Hozumi T., Zhang Y., Hashimoto K., Mathoniere C., Bord I., Rombaut G., Verelst M., Moulin C.C.d., Villais D. Photoinduced magnetization in copper octacyanomolybdate // J. Am. Chem. Soc. - 2006.- V.128, N1.- P. 270.
94. Chorazy S., Nakabayashi K., Arczynski M., Pełka R., Ohkoshi S., Sieklucka B. Multifunctionality in Bimetallic LnIII[WV(CN)$_8$]$_3$−(Ln=Gd, Nd) Coordination Helices: Optical Activity, Luminescence, and Magnetic Coupling, Chemistry // A European Journal.- 2014.- V.20, N23.- P.7144.
95. Carvajal M.-A., Caballola R., Graaf C. Insights on the photomagnetism in copper octacyanomolybdates // Dalton Transactions.- 2011.- V. 40, N28.- P.7295.
96. Давиденко Н.А., Кокозей В.Н., Давиденко И.И., Нестерова О.В., Шевченко Д.В. Необычные фотоэлектрические свойства полимерных композитов, содержащих гетерополиядерные комплексы переходных металлов // ФТП.- 2006.- Т.40, №2.- С.246.
97. Давиденко Н.А., Кокозей В.Н., Давиденко И.И., Нестерова О.В., Студзинский С.Л., Спицына Н.Г., Лобач А.С. Электро- и фотопроводимость пленочных материалов на основе гетерополиядерных Cu/Cd-комплексов и органических полимеров // Теоретическая и экспериментальная химия.- 2006.- Т.42, №2.- С.107.
98. Александрова Е.Л., Гойхман М.Я., Подешво И.В., Кудрявцев В.В. Светочувствительые свойства и механизм фотогенерации носителей заряда в полимерных слоях, содержащих металлоорганические комплексы // ФТП.-2005.- Т.39, №7.- С.880.
99. Konarev D.V., Lyubovskaya R.N., Kovalevsky A.Y., Khasanov S.S., Saito G., Lopatin D.V., Umrikhin A.V., Otsuka A.Synthesis, crystal structures, magnetic properties and photoconductivity of C_{60} and C_{70} complexes with metal dialkyldithiocarbamates M(R_2DTC)$_X$, where M = CU^{II}, CU^{I}, AG^{I}, ZN^{II}, CD^{II}, HG^{II}, MN^{II}, N^{III}, and PT^{II}; R = ME, ET, and *n*P_R // European Journal of Inorganic Chemistry.- 2006.- V.829, N9.- P.1881.
100. Вильсон Е., Дешиуе Дж., Кросс Н. Теория колебательных спектров молекул // М., Иностранная литература, 1960.

Глава 7 Среды для фотовольтаических преобразователей

К информационным средам, безусловно, относятся детекторы светового излучения, а именно – фотоэлектрические (фотовольтаические) преобразователи. Кроме функции выявления и детектирования излучения, фотоэлектрические преобразователи используются и по другому, не менее важному, назначению – как фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии. Создание фотовольтаических преобразователей с высокой эффективностью преобразования и низкой себестоимостью является актуальной задачей. К таким устройствам относятся органические фотовольтаические преобразователи. В настоящей главе представлены примеры сред с фотопроводящими и фотовольтаическими свойствами на основе полимерных пленочных композитов.

7.1. Оптические, электро- и фотофизические свойства пленок мероцианинового красителя, напыленного на слой золота

В работе [1] проведены исследования оптических, электро- и фотофизических свойств образцов с пленами Au, на которые нанесены слои мероцианинового красителя МК2 структурной формулы:



МК2

Для исследований были приготовлены следующие образцы: 1) стеклянная подложка – слой ITO – слой Au – пленка МК2; 2) кварцевая подложка – слой Au – пленка МК2. Пленки Au и МК2 наносились методом термического напыления в вакуумной камере. Толщина *L* пленки красителя измерялась с помощью туннельного микроскопа и составляла 50 – 200 нм.

В приготовленных образцах измерялась величина электрического потенциала поверхности V_p пленок красителя до

облучения света и его изменение во время облучения. Для этих исследований использовался динамический зонд аналогично методике измерений потенциала поверхности методом Кельвина [2, 3]. Активная площадь динамического зонда составляла 3 мм^2, а частота колебаний – 1 кГц. Также измерялся потенциал поверхности пленки красителя после ее зарядки в коронном разряде и его изменение под действием света. Для получения коронного разряда использовалось специально разработанное устройство, в котором на коронирующий электрод подавалось напряжение ~ 8 кВ. Имелась возможность изменения полярности напряжения относительно Au-электрода исследуемого образца. Для облучения образцов использовались светодиоды с максимумом интенсивности на длинах волн λ_{max} = 430 нм (синий), 532 нм (зеленый), 585 нм (желтый), 660 нм (красный), а также белый светодиод. Кроме того, исследовалось влияние внешнего электрического поля на пропускание образцами неполяризованного и линейно поляризованного света в спектральном диапазоне λ = 400 – 800 нм. В этих исследованиях использовалась лампа накаливания, фокусирующая линза и поляризатор. Для анализа полученных результатов определялась спектральная зависимость изменения интенсивности света $\delta I_E = (I_E - I_0)/I_0$, где I_0 – интенсивность света, прошедшего через образец до включения внешнего электрического поля, I_E – интенсивность света, прошедшего через образец после включения внешнего электрического поля. Электрическое поле в образце, как и при измерениях V_p, создавалось посредством зарядки поверхности пленки красителя в коронном разряде (см. раздел 4.1). Величина V_p в исследуемых образцах, которые длительное время находились в темноте, не равна нулю, имеет положительный знак относительно Au–электрода и для L > 100 нм составляет +(340 ± 30) мВ. Увеличение V_p в исследованном

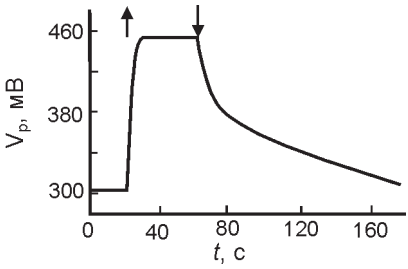


Рис.7.1. Временная зависимость V_p в образце с напыленной пленкой красителя МК2 при облучении светом «белого» светодиода. Моменты включения и выключения света отмечены вертикальными стрелками.

диапазоне L не зафиксировано. На рис.7.1 представлен характерный график изменения V_p после включения света и после его выключения.

Облучение светом исследуемых образцов приводит к увеличению положительного потенциала поверхности пленок красителя. После начала облучения светом V_p возрастает, достигает своего стационарного значения, а после выключения света восстанавливается до своей начальной величины. Скорость нарастания V_p после начала облучения гораздо больше скорости релаксации после выключения света. Кинетика изменения V_p не зависит от длины волны света облучения λ_{max}. Это может быть связано не только с изменением дипольных моментов молекул красителя при их возбуждении светом, которое должно происходить и релаксировать за время менее 10^{-6} с, но и с образованием долгоживущих носителей электрического заряда, которые могут образовываться вследствие внутреннего фотоэффекта.

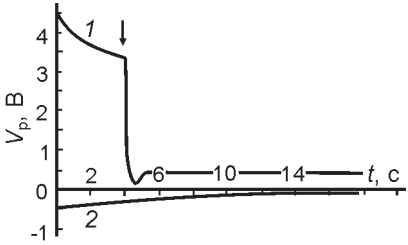


Рис.7.2. Кинетики потенциала поверхности V_p образцов с напыленными пленками красителя МК2 после зарядки в коронном разряде и включения «белого» светодиода. Момент включения света отмечен вертикальной стрелкой. Кривая *1* получена при положительной полярности, а кривая *2* – при отрицательной полярности коронирующего электрода.

Обнаружено, что пленки красителя МК2 обладают фотопроводящими свойствами. На рис.7.2 представлены характерные графики изменения Vp после зарядки поверхности пленки красителя МК2 в коронном разряде, включения света и после его выключения.

В образцах с L > 100 нм после зарядки в коронном разряде при положительном потенциале коронирующего устройства через 3 – 5 с потенциал поверхности пленки составляет +(4.5 ± 0.5) В, а после зарядки поверхности при отрицательном потенциале величина V_p составляет -(0.4 ± 0.1) В. С течением времени в темноте величина V_p уменьшается. В случае положительного потенциала поверхности после зарядки

под действием света величина V_p быстро уменьшается с характерным временем ~ 2 – 3 с и далее восстанавливается до значения V_p в темноте. В случае отрицательного потенциала поверхности под действием света величина V_p мало изменяется, но через несколько минут после выключения света принимает положительный знак и восстанавливается до значения V_p в темноте. На основании этих результатов можно сделать вывод о том, что в напыленных пленках красителя МК2 существует внутренний фотоэффект и эти пленки обладают дырочным типом проводимости. На рис.7.3 представлена спектральная зависимость δI_E в образцах с L > 100 нм, измеренная с использованием линейно поляризованного света.

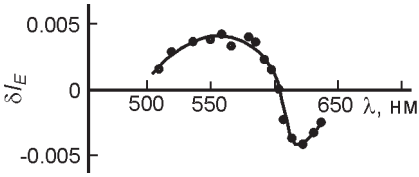


Рис.7.3. Спектральная зависимость δI_E в образце с пленкой красителя МК2, измеренная с использованием поляризованного света.

Уменьшение поглощения света под воздействием внешнего электрического поля в коротковолновой области полосы поглощения несимметричных красителей, к которым относится мероцианин МК2, и его возрастание в длинноволновой области спектра характерно для несимметричных органических красителей [4, 5]. Однако, в неполяризованном свете нам не удалось зарегистрировать влияние внешнего электрического поля на пропускание света через исследуемые пленки красителя МК2. Последнее можно объяснить тем, что, в отличие от условий расположения молекул красителей в твердых растворах [4, 5], в [1] были использованы пленки красителя, в которых появилось упорядочение расположения молекул красителя относительно плоскости поверхности образцов со слоем Au.

Обнаруженный достаточно высокий электрический потенциал V_p поверхности пленок красителя МК1, которые напылены на слои Au, может свидетельствовать об образовании в этих пленках геометрически упорядоченных электрических дипольных моментов **P**. Предполагается, что эти дипольные моменты в основном направлены вертикально к плоскости слоя Au, как схематически показано на рис. 7.4.

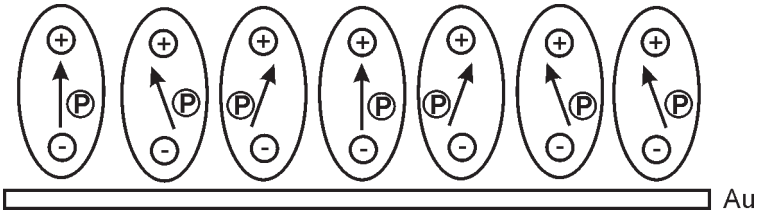


Рис.7.4. Модель расположения дипольных моментов ассоциатов красителя МК2 на поверхности слоя Au.

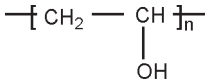
О частичном разупорядочении дипольных моментов молекул красителя (или их ассоциатов) на поверхности пленки Au свидетельствует влияние электрического поля на пропускание линейно поляризованного света (рис.7.3). Возрастание потенциала поверхности пленок красителя под действием света может быть связано с возрастанием дипольного момента молекул красителя в результате перераспределения в них электронной плотности при поглощении света. Отличие кинетики нарастания и спада V_p при включении и выключении света можно объяснить образованием неравновесных носителей заряда под действием поглощенного света и их захватом на энергетические ловушки. После выключения света ловушки освобождаются, что приводит к рекомбинации носителей.

7.2. Фотовольтаические свойства пленок композита поливинилового спирта и ксантенового красителя

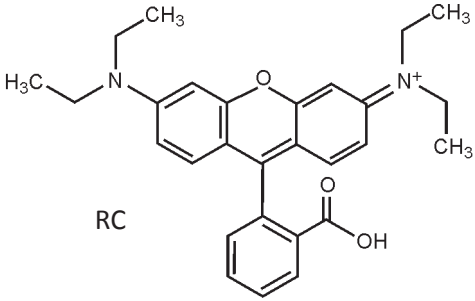
В настоящее время представляется перспективным создание фотовольтаических преобразователей на основе пленочных структур из органических материалов [6 - 12]. В качестве фотогенерационного и фотопроводящего слоев могут быть использованы слои красителей или их агрегаты, находящиеся в полимерном связующем. Полимерное связующее может обладать фотопроводящими свойствами, как, например поли-N-винилкарбазол (ПВК) (дырочный фотопроводник). При введении в него акцепторных добавок (например, углеродных нанотрубок) усиливается перенос электрона от фотовозбужденных молекул или агрегатов красителей. В полимерном связующем могут формироваться агрегаты красителей (например, полиметинов), которые обеспечивают поглощение света и эффективную

фотогенерацию носителей заряда в слоях фотовольтаического преобразователя. При этом представляет интерес исследование фотоэлектрических и фотовольтаических свойств обсуждаемых структур на основе нефотопроводящего полимерного связующего. В работе [13] проведены исследования фотовольтаических и фотоэлектрических свойств ППК на основе нефотопроводящего полимера и ионного красителя с нанесенными контактами и без них.

Для приготовления ППК в качестве полимерной матрицы был использован поливиниловый спирт (ПВС). Он обладает хорошими пленкообразующими и оптическими свойствами и не имеет собственного поглощения в видимой области спектра. Для получения внутреннего фотоэффекта в видимой области был использован ксантеновый краситель Родамин-С (RC).



ПВС



RC

Окраска RC обусловлена интенсивным длинноволновым π-π^* электронным переходом в области 550 нм (рис. 7.5) [8]. Это позволяет селективно возбуждать краситель RC [14, 15], не затрагивая полосу поглощения ПВС.

Образцы были приготовлены в виде структур со свободной поверхностью ППК стеклянная подложка – ITO – ППК и сэдвич-структур стеклянная подложка – ITO – ППК – Ag. ППК были получены методом полива растворов ПВС или ПВС с добавками красителя RC на стеклянные подложки со слоем ITO и последующего центрифугирования. В качестве растворителя была использована очищенная и деионизованная вода. Фильтрацию производилась с помощью прибора Aquamax, содержащего угольный, мембранный и ионный фильтры. Затем образцы высушивались в термошкафу при температуре 80°C в течение 72 часов. Концентрацию красителя RC

изменяли от 1 до 20 мас. % по отношению к массе ПВС. Толщина ППК составляла ~ 1.5 мкм.

В образцах со свободной поверхностью ППК измерялись спектры оптической плотности *D* и интенсивности флуоресценции I_L, зависимость I_L от времени *t* после облучения (кинетику быстрой флуоресценции), величину электрического потенциала V_p свободной поверхности ППК до облучения светом со стороны прозрачного электропроводящего слоя ITO, а также его изменение во время *t* облучения и после выключения света. В образцах сэндвич-структуры измерялся тангенс угла диэлектрических потерь tgδ и емкость *C* [16] для частоты 1 кГц синусоидального переменного электрического напряжения.

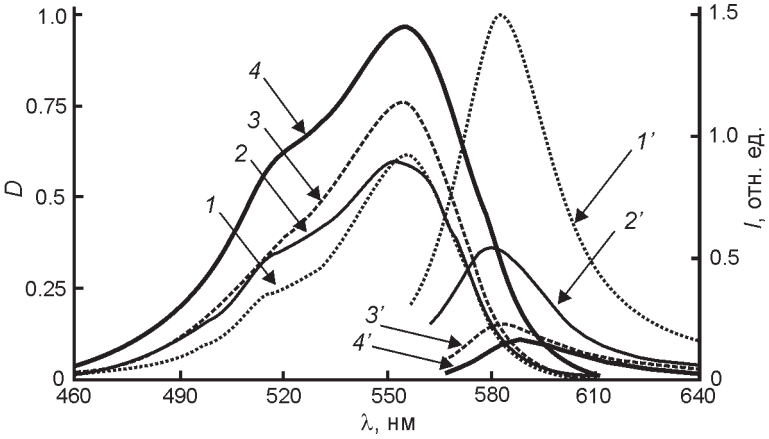


Рис.7.5. Спектры поглощения (*1 – 4*) и флуоресценции (*1´– 4´*) ППК на основе ПВС, содержащих краситель RC с 1 мас. % (*1, 1´*), 5 мас. % (*2, 2´*), 10 мас. % (*3, 3´*), 20 (*4, 4´*) мас. %.

Были рассчитаны величины $\Delta tg\delta = (tg\delta_{ph} - tg\delta)/tg\delta$ и $\Delta C = (C_{ph} - C)/C$, где $tg\delta_{ph}$, C_{ph}, tgδ, и *C* значение тангенса угла диэлектрических потерь и емкости после включения и до включения света соответственно. Также были измерены действительная (Z') и мнимая (Z") части электрического сопротивления ППК с использованием импедансметра Z500PRO в потенциостатическом режиме при заданном нулевом постоянном потенциале. Кинетика быстрой

флуоресценции ППК измерялась на импульсном спектрофлуорометре фирмы Becker & Hickl с пикосекундным разрешением и регистрацией в режиме время-коррелированного счета фотонов. Возбуждение флуоресценции образцов проводилось с помощью импульсного полупроводникового лазера с длиной волны генерации 488 нм и длительностью импульсов на полувысоте 40 пс. Для определения фотовольтаических характеристик в образцах со свободной поверхностью ППК применялась методика измерения потенциала поверхности с помощью динамического зонда (методом Кельвина [17, 18]). Выбор этой методики для исследований обоснован тем, что в данном случае нет влияния контактной разности потенциала на фотопроцессы в ППК, которая возникает в образцах сэндвич-структуры с электродами из разных материалов. В качестве зонда использована Ag-пластина диаметром 4 мм. Частота колебаний зонда 4 кГц. Кинетика изменения V_p в образцах со свободной поверхностью ППК и в образцах сэндвич-структуры регистрировалась с помощью запоминающего осциллографа. Для облучения образцов использовался светодиод с максимумом излучения на длине волны λ = 532 нм, которая близка к длине волны максимума поглощения красителя. Интенсивность света ~ 40 Вт/м^2, падающего на образец в активную область зонда со стороны стеклянной подложки, обеспечивалась излучением светодиода с силой света 30 кд. Действительная и мнимая часть сопротивления измерены методом импедансометрии [19]. Все измерения проведены при комнатной температуре 20°C.

На рис.7.5 представлены графики спектров поглощения и флуоресценции ППК с разной концентрацией красителя RC. Изменения формы и положения максимумов кривых при увеличении концентрации свидетельствуют об образовании в ППК агрегатов молекул RC [14, 15]. Это подтверждается также уменьшением времени жизни быстрой флуоресценции RC в ППК. При увеличении концентрации RC от 1 мас. % до 5 мас. %, 10 мас. % и 20 мас. % постоянная времени жизни быстрой флуоресценции уменьшается соответственно от 2.42 до 1.85, 1.15 и 0.95 нс. Это связано с уменьшением разницы энергии разрешенных состояний, между которыми происходит излучательный переход при релаксации возбужденных состояний центров поглощения света.

Расположение ВЗМО и НСМО полимера ПВС, красителя RC, а

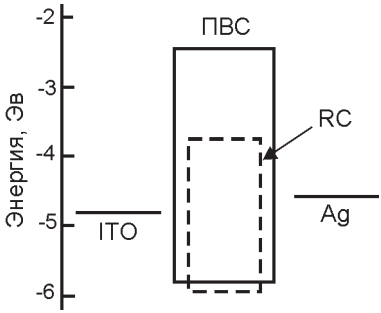


Рис.7.6. Энергетическая диаграмма образцов ППК.

так же рабочих электродов приведено на рис.7.6. Значения энергетических уровней компонентов образцов приведены в работах [20 - 22]. Так как НСМО полимера ПВС расположена значительно выше НСМО красителя RC, то при оптическом возбуждении красителя можно исключить процесс переноса электрона с НСМО красителя на НСМО полимера.

В образцах со свободной поверхностью ППК наблюдается фотовольтаический эффект при возбуждении в области поглощения красителя. При изменении концентрации красителя от 1 мас. % до 10 мас. % максимальное значение V_{pmax}, которое определяли в процессе длительного облучения образцов светом, изменяется от +(350 ± 30) мВ до +(500 ± 50) мВ. В диапазоне концентрации красителя от 10 мас.% до 20 мас.% величина V_{pmax} практически не изменяется. На рис. 7.7 представлены нормированные временные зависимости V_p в образцах с различной концентрацией красителя в ППК. В зависимостях V_p от *t* после включения света наблюдается две составляющие: вначале V_p достаточно быстро нарастает и постоянная времени процесса составляет ~ 10 с, но далее скорость этого процесса замедляется.

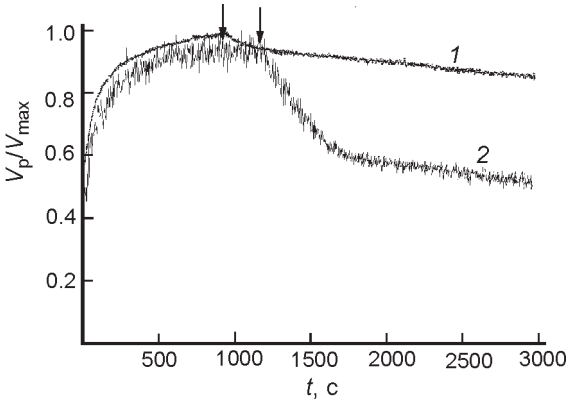


Рис.7.7. Нормированные временные зависимости V_p в образцах с ППК на основе ПВС, содержащих 1 мас. % (*1*) и 10 мас. % (*2*) красителя RC. Момент выключения света отмечен вертикальной стрелкой.

После выключения света вначале величина V_p быстро уменьшается, а затем медленно релаксирует, причем это более заметно в образцах с большей концентрацией красителя в ППК. Релаксация V_p после выключения света происходит десятки минут и не описывается простой экспоненциальной функцией. Можно предположить, что быстрая составляющая кинетики V_p определяется движением неравновесных носителей заряда. Медленная составляющая кинетики V_p и ее неэкспоненциальный характер могут быть связаны с замедленной рекомбинацией носителей заряда.

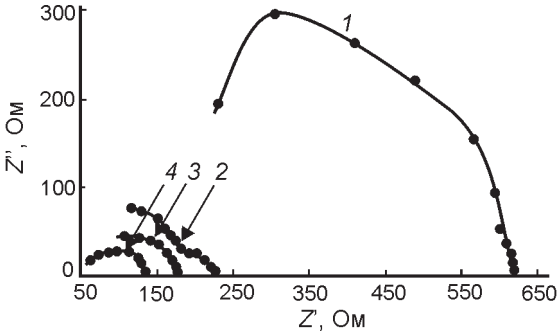


Рис.7.8. Спектры электрического импеданса в образцах с ППК на основе ПВС (*1*), содержащие 5 (*2*), 10 (*3*), 20 (*4*) мас. % красителя RC.

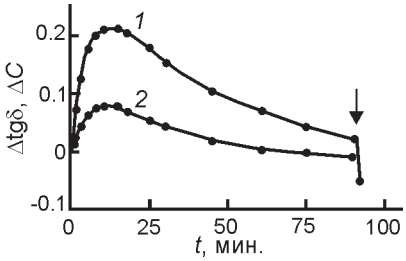


Рис.7.9. Временные зависимости Δtgδ (*1*) и Δ*C* (2) в образцах с ППК на основе ПВС, содержащие 10 мас. % красителя RC. Момент времени выключения света отмечен вертикальной стрелкой.

Фотовольтаический эффект в исследуемых образцах можно объяснить фотогенерацией носителей заряда в агрегатах красителя и их транспортом между этими агрегатами даже в нефотопроводящем полимере. Это подтверждается результатами исследований, которые представлены на рис.7.8 и рис.7.9.

На рис.7.8 представлены спектры электрического импеданса ППК с различной концентрацией красителя RC. Из этих результатов измерений следует, что с ростом концентрации молекул красителя происходит уменьшение сопротивления ППК, т.е. увеличивается их

проводимость. На рис.7.9 представлены временные зависимости $\Delta tg\delta$ (*1*) и ΔC (*2*) в образцах сэндвич-структуры ITO – ППК – Ag для концентрации 10 мас. % RC. Кинетика увеличения $tg\delta$ и *C* после включения света коррелирует с кинетикой развития фотовольтаического отклика (рис.7.7) в этих образцах. Это соответствует появлению в объеме ППК неравновесных носителей электрического заряда при облучении светом. В образцах со свободной поверхностью ППК, содержащих краситель RC, не должно формироваться внутренне электрическое поле, силовые линии которого направлены перпендикулярно к поверхности пленки. Появление электрических зарядов на свободной поверхности ППК при их облучении светом, вероятно, связано с диффузией фотогенерированных дырок в направлении от облучаемого контакта ITO к поверхности. Диффузия носителей вызвана возникновением градиента концентрации подвижных носителей заряда, которая больше вблизи облучаемого электрода ITO. Такой диффузионный механизм возникновения фотовольтаического эффекта (эффект Дембера) характерен для фотополупроводниковых материалов, в которых при облучении образуются разноименные носители заряда (электроны и дырки) с отличающимися подвижностями [23, 24].

Таким образом, полученные результаты позволяют считать, что при увеличении концентрации ксантенового красителя в пленках на основе нефотопроводящего полимера образуются агрегаты молекул красителя и при этом нарастает фотофольтаический сигнал в области поглощения красителя. Фотовольтаический эффект обусловлен фотогенерацией носителей заряда и транспортом неравновесных носителей в объеме пленок между агрегатами. Величина фотовольтаического сигнала мало изменяется при увеличении концентрации красителя более 10 мас. %. Это означает, что при создании фотоактивных слоев в фотоэлектрических преобразователях для понижения их себестоимости за счет уменьшения расхода дорогостоящих красителей использование технологии напыления красителей или большой концентрации красителя в полимерных пленках не является обязательным.

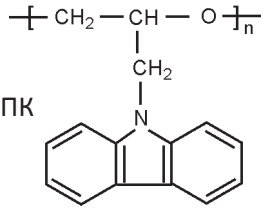
7.3. Влияние концентрации анионного полиметинового красителя на фотоабсорбцию, фотолюминесценцию и фотопроводимость пленок поли-N-эпоксипропилкарбазола

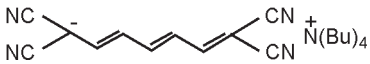
ППК с добавками органических красителей широко применяются в информационных регистрирующих и электролюминесцентных средах, а также в фотоэлектрических преобразователях солнечной энергии [25 - 28]. В этих средах молекулы красителя играют роль центров поглощения света и фотогенерации неравновесных носителей заряда. Целенаправленный поиск красителей для таких сред определяет необходимость установления закономерностей влияния постоянного внешнего электрического поля на их спектрально-люминесцентные и фотопроводящие свойства в зависимости от молекулярного строения красителей. Обычно полимерные матрицы обладают преимущественно либо дырочным, либо электронным типом проводимости. Для обеспечения внутреннего фотоэффекта красители подбирают таким образом, чтобы в полимерной матрице с дырочным типом проводимости молекулы красителя в возбужденном состоянии могли бы принимать электроны от электронодонорных фрагментов полимерной матрицы, а в полимерной матрице с электронным типом проводимости – отдавать электроны на электроноакцепторные фрагменты. При выборе красителей из полиметинового ряда [29], которые являются наиболее эффективными преобразователями энергии света благодаря высоким значениям коэффициента экстинции в широком спектральном диапазоне, в первом случае следует использовать катионные красители, а во втором – анионные. В обоих случаях обеспечивается монополярная фотопроводимость ППК, что ограничивает их применение в информационных средах из-за накопления объемного заряда при длительном облучении светом и уменьшения возможности транспорта носителей противоположного знака. В связи с этим представляется перспективным создание ППК с использованием полиметиновых красителей и биполярным типом фотопроводимости.

Полиметиновые красители проявляют склонность к агрегации в твердых полимерных матрицах [29]. Можно предположить, что образование агрегатов красителей повлияет на фотопроводящие свойств ППК так, как это происходит при добавлении в состав ППК

наноразмерных частиц неорганических полупроводников [30]. В работе [31] проведены исследования влияния внешнего постоянного электрического поля на фотоабсорбцию, фотолюминесценцию и фотопроводимость ППК на основе ПЭПК с дырочным типом проводимости и добавками анионного полиметинового красителя в зависимости от концентрации красителя. В качестве основы ППК использовали ПЭПК, а в качестве красителя – АПК1:

ПЭПК





АПК1

Образцы для исследований были приготовлены в виде структур со свободной поверхностью стеклянная подложка – ППК, стеклянная подложка – электропроводящий слой ITO – ППК и сэндвич-структур стеклянная подложка – электропроводящий слой ITO – ППК – Ag. Концентрация (N) красителя АПК1 была 0.5, 1, 2, 5 и 10 мас.%. Толщина ППК составляла 1 – 1.5 мкм.

Методика измерения спектров оптической плотности D и интенсивности фотолюминесценции I_L в диапазоне длин волн света λ = 400 – 900 нм, плотности тока j_d до облучения и плотности тока j во время и после облучения светом со стороны электропроводящего слоя ITO описана в работах [32 - 35]. Для возбуждения люминесценции и исследований фотопроводящих свойств ППК использовался зеленый светодиод с максимумом излучения на длине волны λ_1 = 532 нм и He-Ne лазер с λ_2 = 633 нм. Величины D и I_L измерялись до и после включения внешнего электрического поля с напряженностью E = $1 \cdot 10^8$ В/м. Из этих измерений были рассчитаны величины δD_E и δI_E. Плотность фототока j_{ph} измерялась как разница между j во время облучения образцов светом и плотность тока электропроводности j_d. Интенсивность света для λ_1 и λ_2 изменяли с помощью нейтральных светофильтров в диапазоне 1 – 50 Вт/м^2. Все измерения выполнены при комнатной температуре.

Пленки ПЭПК без добавок красителей прозрачны и не обладают фоточувствительностью для λ > 400 нм. В видимой области

спектра пленки ПЭПК с АПК1 имеют по одной полосе поглощения и фотолюминесценции с максимумами λ_{Dmax} (рис.7.10, *а*) и λ_{Lmax} (рис.7.11, *а*) соответственно, обусловленные длинноволновым π-π^* электронным переходом, поляризованным вдоль длинной оси хромофора красителя.

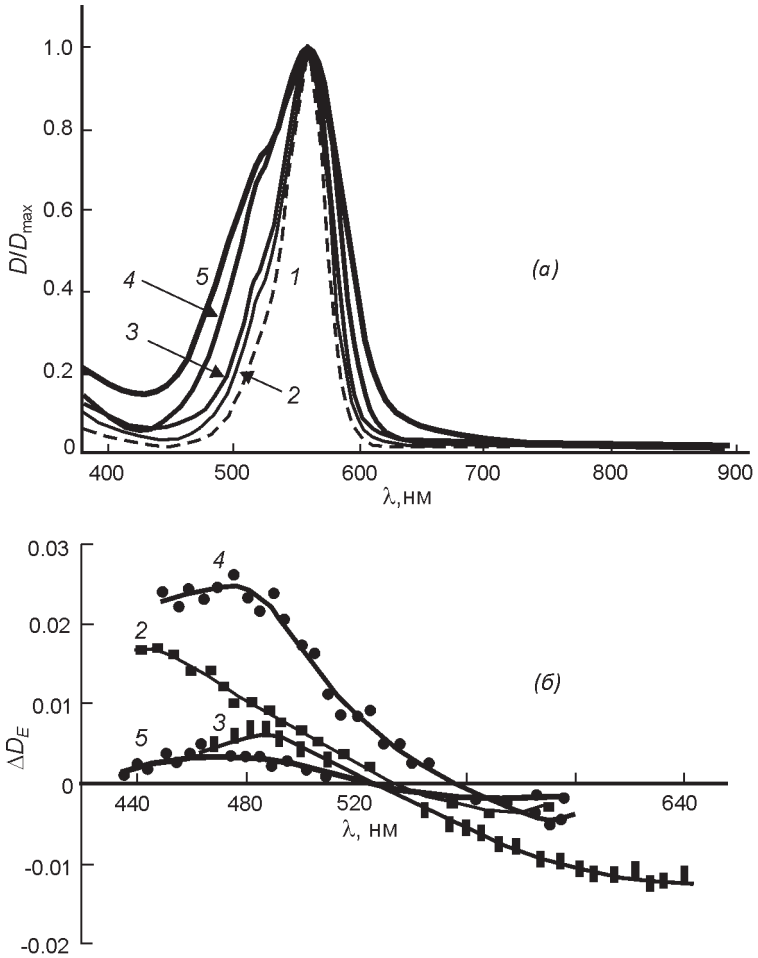


Рис.7.10. Спектральные зависимости D/D_{max} (*а*) и δD_E (*б*) в ППК на основе ПЭПК с концентрацией красителя АПК1 N = 0.5 (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*), 5 (*4*), 10 (*5*) мас. %.

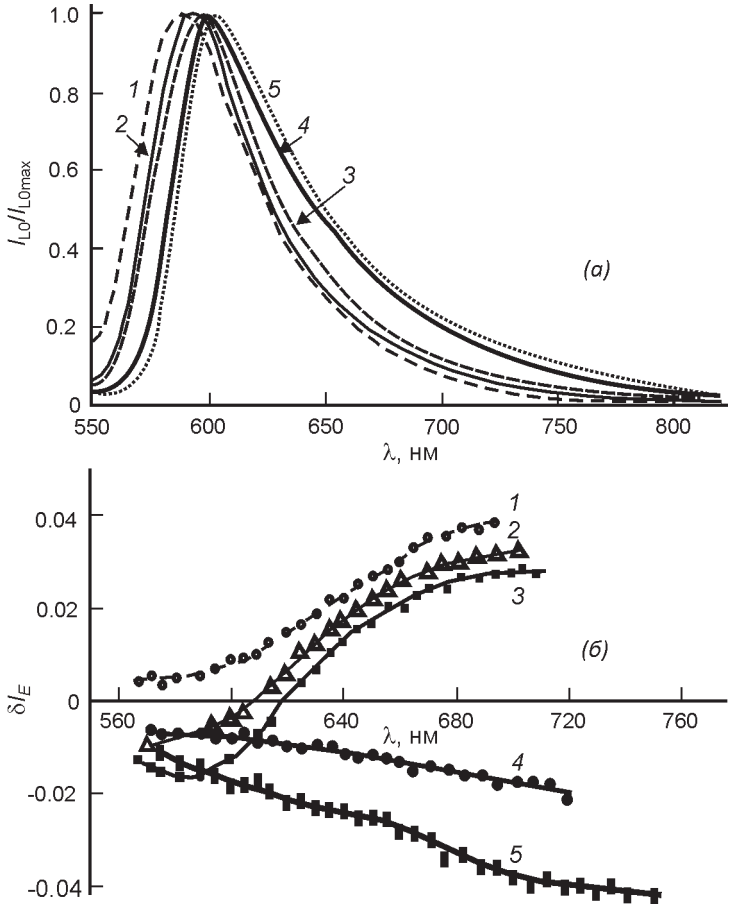


Рис.7.11. Спектральные зависимости I_{L0}/I_{L0max} (*а*) и δI_E (*б*) в ППК на основе ПЭПК с концентрацией анионного красителя АПК1 *N* = 0.5 (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*), 5 (*4*), 10 (*5*) мас. %.

С увеличением *N* значения λ_{Dmax} и λ_{Lmax} претерпевают незначительный батохромный сдвиг (до 10 нм). Также при этом увеличивается полуширина графиков спектров поглощения и фотолюминесценции. Эти изменения происходят в основном из-за увеличения поглощения в коротковолновой области и интенсивности

излучения в длинноволновой области спектра. Согласно результатам работ [15, 29], такие изменения спектров при увеличении концентрации красителя объясняются образованием агрегатов молекул красителя сэндвичевого типа.

Обнаружено, что внешнее электрическое поле влияет на спектры поглощения и фотолюминесценцию во всех исследованных образцах (рис.7.10, *б* и рис.7.11, *б*). При выключении электрического поля изменения величин D_0 и I_{L0} до D_E и I_{LE} происходят за время ~ 1 с, которое близко к времени зарядки геометрической емкости образца. После выключения электрического поля все изменения спектров нивелируются. При последующем включении и выключении электрического поля эффекты в спектрах, описанные выше, закономерно повторяются. Характер изменения спектров зависит от концентрации красителя.

В исследуемых ППК с N < 5 мас.% после включения электрического поля происходит увеличение поглощения ($\delta D_E > 0$) и уменьшение интенсивности фотолюминесценции ($\delta I_E < 0$) в коротковолновой области спектра, а в длинноволновой области спектра знак эффекта изменяется на противоположный ($\delta D_E < 0$, $\delta I_E > 0$). Ранее [32 - 35] аналогичные эффекты наблюдались как в фотопроводящих, так и в нефотопроводящих ППК с малой концентрацией симметричных полиметиновых красителей. Они объяснялись влиянием внешнего электрического поля на перераспределение электронной плотности внутри молекул красителей. Авторами [31] было обнаружено изменение характера спектральной зависимости δI_E с увеличением концентрации АПК1 в ППК на основе ПЭПК. Для ППК с N > 5 во всем диапазоне длин волн света излучения происходит тушение люминесценции ($\delta I_E < 0$), которое усиливается с ростом N (рис.7.11, *б*). Это согласуется с модельными представлениями [29], согласно которым увеличение тушащего действия электрического поля на люминесценцию органических красителей в фотопроводящих ППК связано с образованием и диссоциацией фотогенерированных ЭДП и уменьшением вероятности их излучательной рекомбинации. Подтверждением этого является обнаруженный эффект фотопроводимости в ППК с большой концентрацией красителя.

В образцах сэндвич-структуры с N < 5 мас.% фототок не наблюдается, а в образцах с N = 10 обнаружена их фоточувстви-

тельность как для λ_1, так и для λ_2. На рис.7.12 в двойных логарифмических координатах представлены графики зависимости j_d и j_{ph} от U для N = 10.

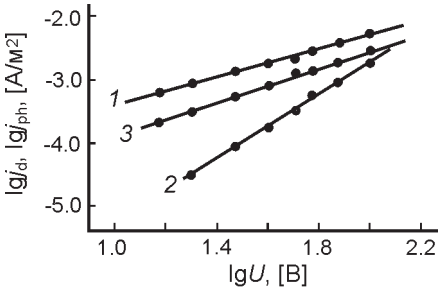


Рис.7.12. Графики зависимостей lgj_d (*1*) и lgj_{ph} (*2, 3*) от lg$U$ в образцах сэндвич-структуры с ППК на основе ПЭПК и добавкой анионного красителя АПК1 N = 10. Для облучения использовались источники света с λ_1 (*2*) и λ_2 (*3*).

Графики на рис.7.12 могут быть аппроксимированы прямыми линиями, что позволяет их описать аналитическими зависимостями $j_d \sim U^{md}$ и $j_{ph} \sim U^{mph}$, которые используются для анализа токов, ограниченных объемным зарядом в полупроводниковых материалах [36, 37]. Значения показателя степени $m_d \sim 1.1$, а $m_{ph} \sim 2.1$ для λ_1 и $m_{ph} \sim 1.4$ для λ_2. Величины j_d и j_{ph} не зависят от полярности напряжения U. Зависимость j_{ph} от интенсивности света для λ_1 и λ_2 близка к линейной. Это означает, что для объяснения возникновения фотопроводимости нельзя рассматривать двухквантовые процессы. Обнаруженный эффект фотопроводимости ППК на основе ПЭПК с анионным красителем также нельзя объяснить образованием ЭДП в результате переноса электрона с карбазольного фрагмента ПЭПК на возбужденную молекулу АПК1, т.к. существует энергетический барьер для перехода электрона с ВЗМО карбазольного фрагмента на вакантную ВЗМО возбужденной молекулы анионного красителя.

На основании анализа результатов проведенных исследований можно предположить, что при увеличении концентрации анионного красителя АПК1 в ППК на основе ПЭПК происходит образование агрегатов из молекул красителя сэндвичевого типа. В агрегатах происходит расщепление энергетических уровней мономеров красителя и энергия орбиталей валентных электронов может сравняться с энергией ВЗМО карбазольного фрагмента ПЭПК. Последнее приводит к тому, что после возбуждения светом из области поглощения агрегатов валентные электроны могут переходить на

вакантные электронные уровни агрегатов и тем самым создавать неравновесные носители заряда. О возможности уширения электронных уровней при увеличении концентрации красителя свидетельствует не только увеличение полуширины полосы поглощения и фотолюминесценции, но и обнаруженный эффект фотопроводимости на длине волны света λ_2. Дело в том, что длина волны света λ_2 находится за краем поглощения и фотолюминесценции мономеров АПК1, и излучение He-Ne лазера малой интенсивности не должно вызывать внутренний фотоэффект в ППК с малой концентрацией этого красителя. Обращает на себя внимание и тот факт, что отличаются показатели степени зависимости $j_{ph} \sim U^{mph}$ для λ_1 и λ_2 (рис. 7.12).

Можно предположить, что облучение ППК светом с λ_1 и λ_2 приводит к возбуждению разных типов центров фотогенерации, например, мономерных молекул красителя и эксиплексов, которые образуются между возбужденными молекулами АПК1 и карбазольными фрагментами ПЭПК. Обычно эксиплексные состояния не обнаруживаются в спектрах поглощения, но могут являться причиной уширения полосы фотолюминесценции или появления новой. Ранее [38] были исследованы особенности фотогенерации носителей заряда из эксиплексных состояний в ППК на основе ПЭПК с малой концентрацией (до 1 мас.%) катионного ксантенового красителя Родамин-6Ж. Обнаружено, что фоточувствительность ППК на длинноволновом краю поглощения этого красителя при использовании He-Ne лазера существенно увеличивается при одновременном облучении светом с длиной волны 540 нм, соответствующим максимуму поглощения красителя. В этих ППК зависимость плотности фототока от интенсивности света суперлинейна и отсутствует аддитивность фототока при одновременном облучении образцов светом с λ_1 и λ_2 по сравнению с суммой фототока, измеренного при индивидуальном облучении светом с λ_1 и λ_2.

Для проверки предположения о причине появления фотопроводимости в ППК на основе ПЭПК с большой концентрацией АПК1 были проведены дополнительные эксперименты. Вначале были измерены значения j_{ph} при облучении образцов светом с λ_1, а затем – с λ_2. Далее было измерено значение j_{ph} при одновременном облучении образцов светом с λ_1 и λ_2. Оказалось, что во втором случае величина

j_{ph} равна сумме фототока для первого случая. Результаты измерений не зависели от интенсивности света для λ_1 и λ_2. Следует также подчеркнуть, что в образцах с N = 10 фототок для λ_2 наблюдается без их предварительного облучения светом с λ_1. Это означает, что, если в ППК на основе ПЭПК с большой концентрацией анионного красителя и образуются новые центры фотогенерации в виде эксиплексов, то эти новые центры отличаются от таковых для ППК с катионными красителями. Такие отличия могут быть связаны с особенностями химического строения красителей.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в полимерных пленках с дырочным типом проводимости можно создать условия для эффективной фотогенерации и транспорта неравновесных носителей заряда не только за счет введения в их состав катионных, но и за счет анионных полиметиновых красителей с высокой их концентрацией. Отличие анионных красителей от катионных состоит в том, что первые способны к отдаче и переносу электронов, а вторые – дырок. Поэтому агрегаты анионных красителей в рассматриваемых пленках могут быть центрами поглощения света и фотогенерации носителей заряда, создавать энергетические зоны транспорта электронов. Одной из причин расширения спектра фоточувствительности ППК при увеличении концентрации анионного красителя может быть образование эксиплексных состояний агрегатов красителя и фрагментов полимерной матрицы.

7.4. Фоточувствительные композиты с электронной проводимостью

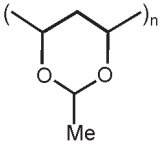
Фотопроводящие в ближней ИК области ППК представляют интерес в качестве сред для записи информации [39, 40], а также для фотоэлектрических преобразователей [41, 42]. В общем случае фотопроводимость ППК обеспечивается присутствием в них молекул трех типов: доноров, акцепторов и центров фотогенерации носителей заряда [43, 44]. Если молекулы донора характеризуются потенциалом ионизации I_{gd}, а молекулы акцептора – энергией сродства к электрону A_{ea}, то молекулы центров фотогенерации подбирают так, 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. Выполнение этих условий обеспечивает

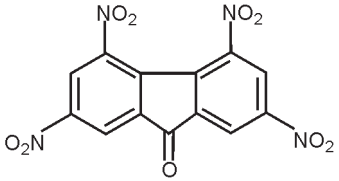
образование ЭДП после поглощения кванта света (Глава 3). А именно, появляются неспаренный электрон на НВМО молекулы акцептора и вакансия электрона на ВЗМО молекулы донора. При наличии внешнего электрического поля диссоциация ЭДП приводит к появлению свободных носителей заряда: электроны перемещаются к собирающим электрическим контактам в объеме ППК по НВМО молекул акцептора, а дырки (вакансии электронов) – по ВЗМО молекул донора. Для получения высокой фотопроводимости транспорт носителей заряда в объеме ППК к электрическим контактам должен происходить без их захвата и рекомбинации. Эти особенности строения и свойств полимерных материалов частично реализованы в ППК, содержащих в качестве доноров производные карбазола или фульваленов [44], в которых в качестве центров поглощения ИК света и фотогенерации носителей заряда используются либо межмолекулярные комплексы с переносом заряда, либо органические красители и их агрегаты.

Однако известные ППК не обладают достаточно высокой проводимостью при освещении светом в ближней ИК области спектра из-за высоких значений I_{gd} молекул донора и/или низких значений A_{ea} молекул акцептора по сравнению с соответствующими параметрами молекул центров фотогенерации, для которых разница энергий I_{gc} - A_{ec} должна быть как можно меньше. На диссоциацию ЭДП сильное влияние также оказывает особенность электронной структуры молекул донора и акцептора: чем больше делокализованы граничные молекулярные орбитали, тем меньше кулоновское притяжение между носителями заряда в ЭДП и больше вероятность их разделения [45]. Поэтому было бы предпочтительно использовать сильные органические доноры, например, тетратиафульвалены и такие акцепторы, как фуллерены [46, 47]. Недостатком последних является их плохая растворимость и совместимость с полимерным связующим, а также трудность создания полимеров, содержащих эти вещества в полимерной цепи.

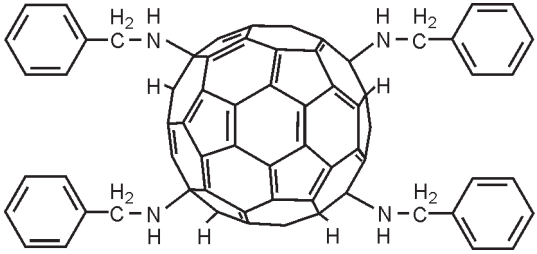
С целью создания новых фотопроводящих ППК с электронной проводимостью в работе [48] были проведены исследование фотофизических свойств ППК с анионным полиметиновым красителем и различными акцепторами. В качестве полимерной основы в работе [48] использовался поливинилэтилаль (ПВЭ), а в качестве акцептора – 2,4,5,7-тетранитро-9-флуоренон (ТеНФ) и тетракис(бензиламино) октагидрофуллерен (ТБАФ).

ПВЭ



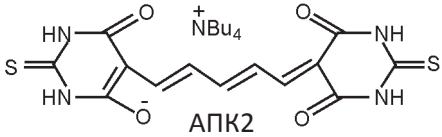


ТеНФ



ТБАФ

В качестве центров фотогенерации использовался анионный полиметиновый краситель АПК2.



АПК2

Анионные полиметиновые красители, к которым относится АПК2, в ППК проявляют свойства центров фотогенерации электронов, т.к. у них положительное значение энергии НВМО и малая величина I_{gc}. Акцепторы ТеНФ и ТБАФ имеют высокие значения A_{ea} и поэтому способны захватывать электроны из НВМО молекул красителей или других акцепторных молекул. Это позволяет использовать ТеНФ и ТБАФ для создания зон транспорта электронов в ППК. Кроме того, выбор ТеНФ и ТБАФ для исследований определяется различием их пространственно-структурных особенностей, а именно – плоскостным строением молекулы ТеНФ и сферическим строением ТБАФ. Поскольку вероятность межмолекулярного переноса экспоненциально возрастает с уменьшением расстояния между барьерами для туннельных переходов [29, 49, 50], то можно сделать предположение об отличии величины электронной проводимости ППК с одинаковой мольной концентрацией ТеНФ и ТБАФ.

Образцы были приготовлены как в виде сэндвич-структур ППК с контактами ITO и Ag, так и со свободной поверхностью ППК, нанесенной на стеклянные подложки. В ППК концентрация

N красителя АПК2 составляла $1.77 \cdot 10^{-5}$ моль/г, а акцепторов ТеНФ и ТБАФ – $8.6 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Более высокая концентрация красителя и акцепторов не использовалась из-за возможности образования агрегатов или кластеров этих молекул в ППК, что не позволило бы отождествить их как твердые растворы [51]. Толщина ППК составляла 1.5 ± 0.1 мкм.

Пленки ПВЭ без добавок исследованных соединений не поглощают свет в области λ > 400 нм и не обладают эффектом фотопроводимости для всего исследуемого диапазона *E*. Если ППК на основе ПВЭ содержат добавку акцепторов ТеНФ или ТБАФ, то для λ> 400 нм становится заметным длинноволновый край собственного поглощения ТеНФ или ТБАФ. В пленках ПВЭ с АПК2 наблюдается узкий интенсивный максимум поглощения вблизи λ = 645 нм (рис.7.13), который определяется поглощением мономерных молекул АПК2.

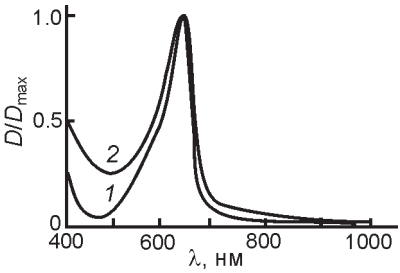


Рис.7.13. Нормированные спектры оптической плотности пленок ПВЭ + АПК2 + ТеНФ (*1*), ПВЭ + АПК2 + ТБАФ (*2*).

В образцах ППК с ПВЭ + АПК2 величина j_d близка к соответствующим значениям в образцах с пленками ПВЭ без добавок, а фототок не обнаружен. В образцах ППК с ПВЭ + АПК2 + ТеНФ и ПВЭ + АПК2 + ТБАФ величина j_d гораздо больше по сравнению с образцами без добавок акцептора и обнаружен фототок в спектральной области поглощения красителя. На рис.7.14 представлены эпюры кинетики фототока после начала облучения образцов светом и после его выключения. Кинетики нарастания и релаксации фототока симметричны, но скорость этих процессов больше в образцах с пленками ПВЭ + АПК2 + ТБАФ. Величины j_d и j_{ph} не зависят от полярности приложенного электрического напряжения. Графики зависимости j_{ph} от интенсивности света *I* представляют собой прямые линии, а графики зависимости j_{ph} от *E* могут быть аппроксимированы прямыми линиями в координатах lgj_{ph} от lg*E*, причем тангенс угла наклона этих прямых составляет ~ (1.2 – 1.5). Те же зависимости j_{ph} от *E* могут быть

аппроксимированы прямыми линиями и в координатах $\lg j_{ph}$ от $E^{1/2}$, а из тангенса угла наклона этих прямых можно рассчитать постоянную Пула-Френкеля. Ее значение (3.4 – 3.8)·10^{-5} эВ·(В/м)$^{-1/2}$ близко к теоретическому при величине диэлектрической проницаемости 3.7 – 3.8 для пленок на основе ПВЭ.

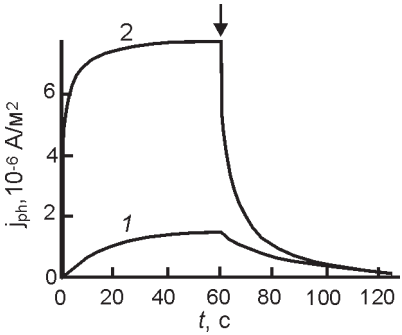


Рис.7.14. Зависимости j_{ph} от времени t после начала облучения светом с λ= 650 нм в образцах сэндвич-структуры с пленками ПВЭ + АПК2 + ТеНФ (*1*), ПВЭ + АПК2 + ТБАФ (*2*). Вертикальной стрелкой указан момент времени выключения света. E = 1·10^8 В/м, I = 1 Вт/м^2, T = 295К.

Полученные экспериментальные результаты позволяют считать, что фотопроводимость образцов обусловлена объемной фотогенерацией носителей заряда и их транспортом в ППК без заметного захвата на ловушки и бимолекулярной рекомбинации, а механизм фотогенерации носителей заряда подобен общепринятому для аналогичных материалов [29, 52]. Можно считать, что центрами фотогенерации ЭДП являются молекулы красителя АПК2, а диссоциация ЭДП во внешнем электрическом поле происходит посредством межмолекулярных переходов электронов по молекулам акцепторов ТеНФ или ТБАФ. По разным оценкам энергия сродства к электрону для ТеНФ составляет 2.35 – 2.42 эВ [54, 55], а для фуллеренов – 2.4 – 2.6 эВ [48, 56]. Поскольку значения A_{ea} используемых акцепторов близки, то для исследуемых АПК2 величина разницы A_{ec} - A_{ea} одинакова и при образовании ЭДП высота энергетического барьера для перехода электрона с НВМО возбужденной молекулы центра фотогенерации на НВМО молекулы акцептора также является одинаковой.

Увеличение фотопроводимости в ППК при замене ТеНФ на ТБАФ можно объяснить двумя причинами, напрямую связанными с различием пространственно-структурных особенностей молекул этих акцепторов. Первая причина состоит в том, что при образовании

ЭДП фотогенерированный электрон локализуется на молекуле акцептора и, согласно [45], вероятность диссоциации ЭДП на свободные носители заряда увеличивается с возрастанием размера π-электронной системы молекулы акцептора из-за уменьшения энергии кулоновского взаимодействия между носителями заряда в ЭДП. Вторая причина заключается в увеличении вероятности межмолекулярного туннелирования электрона при уменьшении расстояния между границами молекул акцептора [49, 50].

Эффективность фотогенерации подвижных носителей заряда в ППК обычно связывается с вероятностью туннельных переходов электрона между молекулами [49, 50, 56, 57]. При анализе туннельных реакций в отсутствие пространственного движения реагентов и в условиях угловой зависимости вероятности *W* межмолекулярных электронных переходов можно использовать выражение [50]:

$$W(R_n, \theta) = \nu\, |\cos\theta|^m \exp(-2R_n/\alpha_n) = \nu\, p \exp(-2R_n/\alpha_n)\,, \qquad (7.1)$$

где θ - угол между основными осями плоскостей молекул, ν – частотный фактор, $R_n = N^{-1/3}$ – среднее расстояние между геометрическими центрами молекул, *m* – произвольная константа, $p = |\cos\theta|^m$ – геометрический стерический фактор, α_n - параметр, характеризующий расстояние, на котором происходит существенное изменение вероятности туннелирования, и называемый радиусом локализации электрона. При используемой мольной концентрации акцепторов среднее расстояние R_n соответствует значению ~ 22.8 Å. Для молекул ТеНФ и ТБАФ величина α_n рассчитана усреднением вкладов молекулярных радиусов по всевозможным взаимным ориентациям соответствующих молекул [58]. При этом все такие возможные взаимные ориентации считались равновероятными. Если в качестве характеристических размеров принять для молекул ТеНФ и ТБАФ величины 12 Å и 4 Å соответственно, то в указанном приближении [58] получим для усредненных величин α_n соответственно 3.82 Å и 2 Å. Ввиду высокой симметрии молекулы фуллерена можно считать, что в этом случае для произвольных θ значение *p* равно 1. Для молекул ТеНФ при $\theta = 0$, т.е. при компланарном взаимном расположении молекул, можно приписать параметру *p* значение 1, как отвечающее при прочих равных условиях максимальной вероятности туннелирования электрона. При $\theta = \pi/2$ можно считать, что $p = 0$, т.е. процесс переноса электрона между

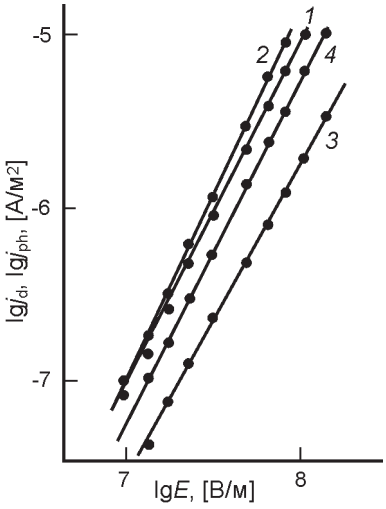


Рис.7.15. Зависимости lgj_d (*1, 2*) и lgj_{ph} (*3, 4*) от lg*E* в образцах сэндвич-структуры с пленками ПВЭ + АПК2 + ТеНФ (*1, 3*) и ПВЭ + АПК2+ ТБАФ (*2, 4*). λ = 650 нм, *I* = 1 Вт/м^2, *T* = 295К.

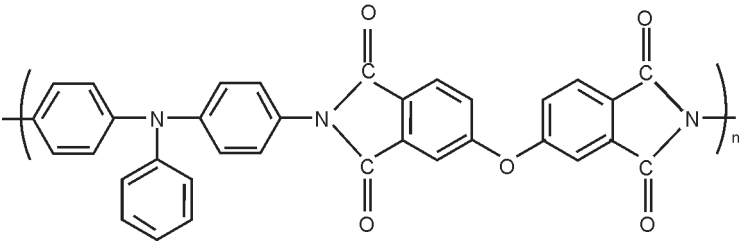
молекулами ТеНФ практически не происходит. Для всех промежуточных взаимных ориентаций молекул ТеНФ $0 < \theta < \pi/2$ параметр *p* принимает промежуточные значения $1 > p > 0$. При таких предположениях проведено усреднение параметра *p* по возможным взаимным ориентациям молекул ТеНФ, между которыми осуществляется электронный перенос, и вычислено среднее значение параметра *p*, соответствующего этим взаимным ориентациям. Все возможные взаимные ориентации молекул считались равновероятными и независимыми друг от друга [20]. Полученное значение составило *p* = 0.319,что много меньше по сравнению с *p* = 1 для ТБАФ. Это соответствует большим вероятности переноса электрона согласно (7.1) и величине фототока в ППК с ТБАФ по сравнению с аналогичными ППК с ТеНФ и качественно согласуется с экспериментально наблюдаемым различием величин фототоков (в 4 – 5 раз) для исследуемых ППК (рис.7.15).

Таким образом, фотопроводимость пленок ППК в ближней ИК области увеличивается в разы при замене акцептора 2,4,5,7-тетранитро-9-флуоренона на производные фуллерена. Это объясняется уменьшением влияния стерических факторов на межмолекулярные электронные переходы для сферической структуры молекул акцептора по сравнению с плоскостной.

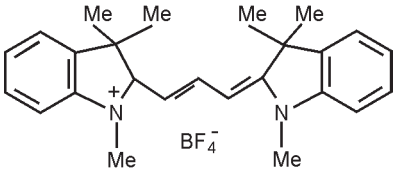
7.5. Фотопроводимость пленок ароматического полиимида с добавками органических красителей

В качестве фотоактивных сред для фотоэлектрических преобразователей представляется перспективным использование светочувствительных ППК с электронно-дырочной проводимостью и малой вероятностью захвата неравновесных носителей заряда на глубокие ловушки. К таким средам относятся ППК на основе полиимидов (ПИ) [59 - 63], в которых сенсибилизация внутреннего фотоэффекта в ближней ИК области света, соответствующей максимуму солнечного излучения, возможна при использовании органических красителей, например, катионных. Однако ПИ могут содержать в структуре молекул как донорные, так и акцепторные фрагменты. В последнем случае, согласно принятым представлениям [29, 64] о транспорте дырок и электронов в ППК по молекулам или их фрагментам с донорными и акцепторными свойствами соответственно, должна наблюдаться как дырочная, так и электронная фотопроводимость по молекулам ПИ. В качестве центров фотогенерации дырок и электронов в ППК могут быть использованы полиметиновые красители, химическое строение которых в ряде случаев обеспечивает высокую фотопроводимость ППК с собственной дырочной или электронной проводимостью [29]. Вопрос о сенсибилизации электронно-дырочной фотопроводимости ПИ для создания полимерных фотовольтаических преобразователей является весьма актуальным. Поэтому в работе [65] были изучены особенности фотопроводящих и фотодиэлектрических свойств пленок ароматического полиимида с добавками катионного и анионного полиметиновых красителей. Сенсибилизация фотоэффекта красителями различной ионности в пленках полиимида с донорными и акцепторными фрагментами объясняется возможностью фотогенерации дырок и электронов из молекул красителей и собственной биполярной проводимостью полиимида.

В работе [65] исследованы фотопроводящие свойства ППК на основе ароматического полимера ПИ6.0, в который вводились добавки 1 мас. % катионного КПК1 и анионного АПК1 (раздел 5.1) полиметиновых красителей, первый из которых способен к фотогенерации дырок [15, 66], а второй – электронов [15, 67]. Была установлена возможность фотогенерации подвижных дырок и электронов в ППК на основе ПИ6.0.



ПИ6.0



КПК1

Образцы для исследований были приготовлены в виде структур со свободной поверхностью ППК (стеклянная подложка – ППК) и сэндвич-структур (стеклянная подложка – электропроводящий слой ITO – ППК – Ag). Полимер ПИ6.0 был получен методом поликонденсации, $M_n = (3-6)\cdot 10^4$, $T_{разм} = 240^oC$. Методики приготовления образцов, измерения спектров оптической плотности *D* в образцах со свободной поверхностью ППК и плотности стационарного фототока j_{ph} в образцах сэндвич-структуры при их облучении светом со стороны электропроводящего слоя ITO описаны в предыдущих разделах. Толщина ППК составляла 2 – 3 мкм. В образцах сэндвич-структуры также измерялись зависимости тангенса угла диэлектрических потерь tgδ [68, 69] и электрической емкости *C* от частоты *f* синусоидального переменного электрического напряжения с амплитудным значением *U* = 13 В без облучения и при облучении светом из области поглощения красителей. Частоту *f* изменяли от 80 до $1\cdot 10^5$ Гц. Такая методика бывает достаточно информативной при исследовании фотопроводящих свойств полупроводниковых материалов [69]. Из этих измерений рассчитывалась величина $\Delta tg\delta = (tg\delta_E - tg\delta_0)/tg\delta_0$, где $tg\delta_E$ и $tg\delta_0$ - соответственно значение тангенса угла диэлектрических потерь после включения и до включения электрического напряжения.

В качестве источника света использовался полупроводниковый светодиод с максимумом излучения на длине волны λ = 545 нм и полушириной спектра излучения 20 нм. Интенсивность *I* света изменяли с помощью нейтральных светофильтров в диапазоне 1 – 100 Вт/м^2. Напряженность *E* внешнего электрического поля изменяли в диапазоне $1\cdot10^6$ – $2\cdot10^8$ В/м. Все измерения выполнены при комнатной температуре.

В видимой области спектра пленки полимера ПИ6.0 характеризуются малым поглощением для λ > 500 нм, отсутствием фотопроводимости и отсутствием влияния света на tgδ и *C*. В условиях экспериментов j_{ph} < 10^{-4} А/м^2, а погрешность измерений Δtgδ и *C* не более 10 %. В спектрах поглощения ППК с ПИ6.0 + 1 мас. % КПК1 и ПИ6.0 + 1 мас. % АПК1 наблюдается узкий и интенсивный максимум, соответствующий длинноволновому максимуму поглощения красителей (рис.7.16). В образцах сэндвич-структуры наблюдается эффект фотопроводимости и влияние света на tgδ (рис. 7.17).

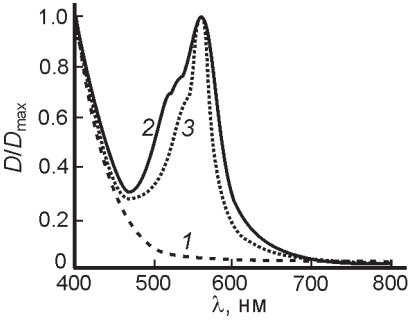


Рис.7.16. Спектры поглощения пленок ПИ6.0 (*1*) и ППК ПИ6.0 + 1 мас. % КПК1 (*2*), ПИ6.0 + 1 мас. % АПК1 (*3*).

Графики зависимости j_{ph} от *E* можно аппроксимировать прямыми линиями в координатах lgj_{ph} от $E^{1/2}$. Из тангенса угла наклона этих прямых было определено значение постоянной Пула-Френкеля, которая близка к теоретическому [52, 57]. Графики зависимости j_{ph} от *I* линейны. Также обнаружено, что после включения света величина tgδ возрастает (рис.7.17), а *C* практически (с погрешностью10 %) не изменяется. Изменение tgδ наблюдалось в диапазоне частот *f* от 100 до $3\cdot10^3$ Гц, а при более высоких частотах эффект нивелируется шумами установки. Время нарастания и релаксации фототока и tgδ после включения и выключения света составляет ~ 1 с.

Согласно модельным представлениям о фотогенерации и транспорте носителей заряда в ППК [29, 52, 57], линейность графиков

зависимостей $\lg j_{ph}$ от $E^{1/2}$ и j_{ph} от I свидетельствует о том, что после возбуждения молекул красителей в ППК на основе ПИ6.0 образуются ЭДП. Во внешнем электрическом поле ЭДП диссоциируют на свободные носители заряда, которые и создают ток фотопроводимости. Однако в ППК ПИ6.0 + 1 мас. % КПК1 ток фотопроводимости обеспечивается подвижными дырками, а в ПИ6.0 + 1 мас. % АПК1 – подвижными электронами. Это означает, что в пленках ППК на основе ПИ6.0 возможен транспорт как неравновесных дырок, так и электронов.

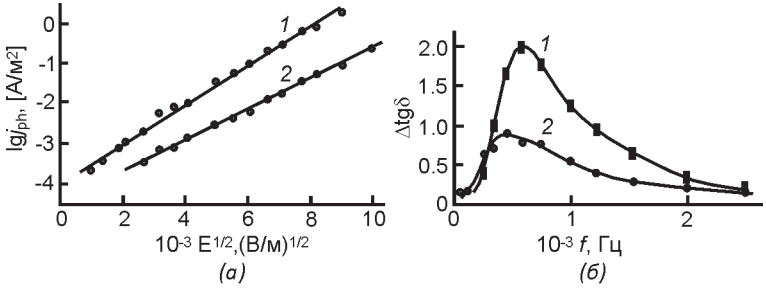


Рис.7.17. Графики зависимостей $\lg j_{ph}$ от $E^{1/2}$ (*а*) и $\Delta tg\delta$ от f (*б*) в образцах сэндвич-структуры с ППК ПИ6.0 + 1 мас. % КПК1 (*1*) и ПИ6.0 + 1 мас. % АПК1 (*2*) при их облучении светодиодом с максимумом длины волны излучения λ = 545 нм и интенсивностью I = 55 Вт/м^2.

Биполярная фотопроводимость пленок ПИ6.0 обусловлена присутствием в молекуле этого полимера чередующихся донорных (трифениламиновых) и акцепторных (дифталимидильных) фрагментов, которые к тому же расположены на малых расстояниях. Так как дрейфовая подвижность μ неравновесных носителей заряда в пленках мала и даже в сильных электрических полях не превышает 10^{-4} – 10^{-3} см^2/(В·с) [61], то с увеличением частоты f не все фотогенерированные носители заряда достигают электрических контактов и в ППК накапливается объемный заряд. Поэтому с ростом f возрастает $\Delta tg\delta$ (рис.7.17). Еще большее увеличение частоты f приводит к тому, что за полупериод переменного электрического поля E, приложенного к образцу, ЭДП не успевают диссоциировать. Поэтому в зависимости $\Delta tg\delta$ от f после максимума наблюдается спад величины $\Delta tg\delta$ (рис.7.17). Если принять, что в этих ППК среднее расстояние $R_{p,n}$ между донорными и акцепторными фрагментами 10 – 14 Å, то можно

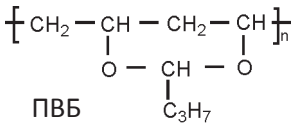
оценить граничную частоту f^* переменного электрического поля, при которой уже не наблюдается влияние света на $tg\delta$. Пользуясь известным [70, 71] соотношением между f^* и средним временем $<\tau>$ прыжка электрона между молекулами $2f^*<\tau> \approx 1$, а также, считая, что $<\tau> \approx R_{p,n}/(<E>\mu)$, где $<E>$ – усредненное по полупериоду значение напряженности электрического поля, получено $f^* \approx 200 – 300$ кГц. Эта величина оказалась большей, чем в описанных экспериментах (рис. 7.17), что можно объяснить большой погрешностью измерений $\Delta tg\delta$.

На основании анализа результатов проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что пленки ПИ6.0 характеризуются собственной биполярной проводимостью, а для сенсибилизации фотопроводимости этих пленок могут быть использованы катионные и анионные полиметиновые красители, способные к фотогенерации дырок и электронов.

7.6. Фотопроводимость пленок органического полимера с добавками наночастиц пористого кремния и органических красителей

Для изготовления фотоэлектрических преобразователей и электролюминесцентных устройств перспективным направлением является использование светочувствительных ППК на основе органических полимеров с добавками частиц, содержащих атомы кремния [72]. Кремний может быть введен механическим способом или химически присоединен в основную цепь полимера. Известно, что пористый кремний (por-Si) отличается высокой химической активностью, причем химический состав приповерхностной области можно изменять в процессе обработки (термический отжиг, УФ облучение и т.д.). Варьируя размеры наночастиц, можно изменять ширину запрещенной зоны, подвижность электронов и дырок в нанокремнии. Однако до настоящего времени не в полной мере были проведены исследования электро- и фотопроводящих свойств ППК с добавками наночастиц por-Si, что весьма важно для разработки новых фотопроводящих сред на основе ППК. Кроме того, не был установлен механизм фотогенерации и транспорта, а также тип неравновесных носителей зарядов в таких ППК. В качестве центров фотогенерации дырок и электронов в ППК могут быть использованы полиметиновые красители, химическое строение которых в ряде

случаев обеспечивает высокую фотопроводимость ППК с собственной дырочной или электронной проводимостью [29]. Поэтому в работе [73] были проведены исследования электро- и фотопроводящих свойств ППК на основе электронейтрального полимера с добавками частиц por-Si, а также анионного и катионного полиметиновых красителей.



ПВБ

Образцы для исследований были приготовлены в виде структур со свободной поверхностью ППК (стеклянная подложка – ППК) и сэндвич-структур (стеклянная подложка – электропроводящий слой ITO – ППК – Ag). Для приготовления ППК использовали пленки поливинилбутираля ПВБ с добавками 20 мас.% por-Si, а также 1 мас. % анионного АПК1 или катионного КПК1 полиметиновых красителей (см. разделы 7.2 и 7.3), первый из которых способен к фотогенерации электронов, а второй – дырок [29, 74, 75].

Частицы por-Si были получены методом механического перетирания пористого кремния, изготовленного при помощи электрохимического травления пластины слаболегированного p-кремния. Для приготовления ППК использовался раствор кремниевой пудры в этаноле (концентрация 5 мг/мл). ППК были приготовлены путем полива спиртовых растворов por-Si без добавок красителей или с добавками красителей на стеклянные подложки с электропроводящим слоем ITO, высушивания при комнатной температуре в течение 2 ч и затем при температуре + 75°С в течение 4 ч. Толщина ППК составляла 2 – 3 мкм. Измерялись спектры оптической плотности *D* и интенсивности фотолюминесценции I_L, плотность тока электропроводности j_d и фототока j_{ph}. Для измерений спектров фотолюминесценции образцы облучались светом импульсного азотного лазера с λ = 337.5 нм, мощностью в импульсе 20 мВт при длительности импульса 8 нс. Спектры фотолюминесценции измерялись

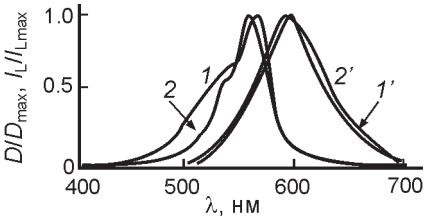


Рис.7.18. Спектры поглощения (*1, 2*) и фотолюминесценции (*1',2'*) ППК ПВБ + 20 мас. % por-Si + 1 мас. % АПК1 (*1, 1'*) и ПВБ + 20 мас. % por-Si + 1 мас. % КПК1 (*2, 2'*).

в диапазоне длин волн λ = 350 – 750 нм. Для измерений тока фотопроводимости образцы облучались светом лампы накаливания с использованием светофильтра с полосой пропускания в области длин волн λ > 530 нм. Интенсивность излучения падающего света была 30 Вт/м^2. Облучение проводили со стороны электропроводящего слоя ITO. Для температурных измерений токов проводимости был использован термостат с оптическим окном. Температуру *T* и напряженность внешнего электрического поля *E* изменяли соответственно в диапазоне 270 – 360 К и $2\cdot10^6$ – $1\cdot10^8$ В/м.

В видимой области спектра пленки ПВБ без добавок por-Si и с добавками характеризуются малым поглощением для λ > 400 нм. В спектрах поглощения ППК с 1 мас. % КПК1 и АПК1 наблюдается широкая двугорбая полоса, соответствующая длинноволновому электронному π-π^* переходу красителей (рис.7.18) [29].

В спектрах фотолюминесценции образцов ППК с por-Si и добавкой красителей АПК1 или КПК наблюдается только длинноволновая полоса излучения молекул красителя (рис.7.18), которая есть и в ППК без por-Si. Следовательно, частицы por-Si слабо влияют на спектрально-люминесцентные свойства красителей, но красители АПК1, КПК1 являются сенсибилизаторами фотолюминесценции и фотопроводимости ППК с добавками por-Si. Этот вывод можно сделать из анализа результатов измерений j_d и j_{ph}.

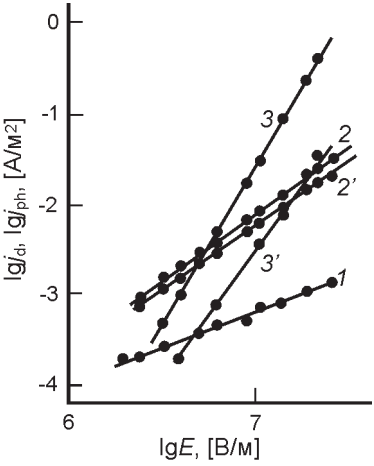


Рис.7.19. Графики зависимостей lgj_d от lg$E$ (*1, 2, 3*) и lgj_{ph} от lg$E$ (*2′, 3′*) в образцах с ППК с ПВБ + 20 мас. % por-Si (*1*), ПВБ + 20 мас. % por-Si + 1 мас. % АПК1 (*2, 2′*), PVB + 20 мас. % por-Si + 1 мас. % КПК1 (*3, 3′*) при *T* = 293 К.

В образцах с пленками ПВБ без каких-либо добавок величина j_d < 10^{-6} А/м^2, а фототок в исследуемом спектральном диапазоне отсутствует. В образцах ППК с por-Si величина j_d увеличивается на несколько порядков. В двойных логарифмических координатах графики зависимости j_d от

E линейны (рис.7.19) с тангенсом угла наклона m_d. Это позволяет представить указанную зависимость функцией вида $j_d \sim E^{md}$, которая обычно используется в полупроводниковых материалах для анализа токов, ограниченных объемным зарядом [36]. В Табл. 7.1 представлены значения md для образцов ППК с por-Si без добавок красителей и с ними.

Таблица 7.1. Основные электро- и фотофизические характеристики пленок ПВБ + 20 мас. % por-Si и с добавками 1 мас. %. АПК1, КПК1.

ППК	m_d	m_{ph}	W_d, эВ	W_{ph}, эВ
ПВБ+20мас.% por-Si	0.8±0.1	-	0.24±0.03	-
ПВБ+20мас.% por-Si+АПК1	1.4±0.1	1.3±0.1	0.61±0.05	0.60±0.05
ПВБ+20мас.% por-Si+КПК1	3.8±0.1	3.1±0.1	1.22±0.05	1.07±0.05

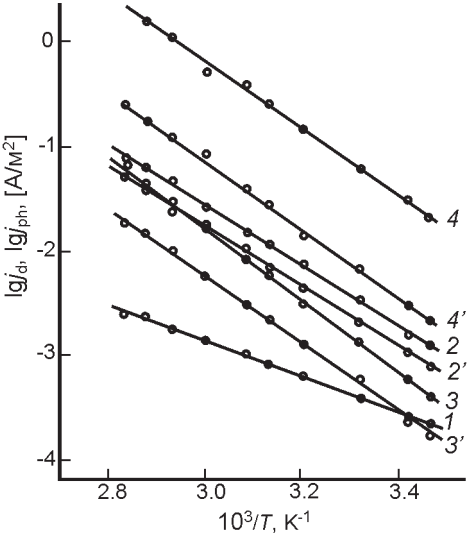


Рис.7.20. Графики зависимостей lgj_d от T^{-1} (*1, 2, 3*) и lgj_{ph} от T^{-1} (*2', 3', 4'*) в образцах с ППК ПВБ + 20 мас. % por-Si (*1*), ПВБ + 20 мас. % por-Si + 1 мас. % АПК1 (*2, 2'*), ПВБ + 20 мас. % por-Si + 1 мас. % КПК1 (*3, 3', 4, 4'*). E = 3·10^6 В/м (*1, 2, 2', 3, 3'*), 1.1·10^7 В/м (*4, 4'*).

При увеличении температуры величина m_d изменяется мало. Графики зависимостей lgj_d от T^{-1} и lgj_{ph} от T^{-1}, представленные в координатах Аррениуса, можно аппроксимировать прямыми линиями (рис.7.20).

Величина j_d и рассчитанные значения энергии активации W_d (Табл. 7.1) токов электропроводимости возрастают при введении в состав ППК красителей АПК1 и КПК1. Величина W_d слабо зависит от напряженности электрического поля E. В образцах ППК с добавками АПК1 и КПК1 обнаружено изменение тока под влиянием света. После начала облучения светом ток увеличивается, а после

выключения света ток восстанавливается. Кинетика изменения тока под воздействием света и j_{ph} не зависят от полярности электрического напряжения, а зависимость j_{ph} от E можно представить степенной функцией $j_{ph} \sim E^{mph}$, где показатель степени $m_{ph} > 1$ (рис.7.19, Табл. 7.1). Графики температурных зависимостей j_{ph} в координатах Аррениуса можно аппроксимировать прямыми линиями, из которых определяется энергия активации фототока W_{ph} (рис.7.20, Табл. 7.1).

Отметим основные особенности электро- и фотопроводимости исследованных ППК:

- при введении АПК1 или КПК1 в ППК с por-Si происходит увеличение плотности тока электропроводности и появляется эффект фотопроводимости в области поглощения красителей;
- плотность тока фотопроводимости и отношение j_{ph}/j_d больше в случае анионного красителя АПК1 по сравнению со случаем катионного красителя КПК1;
- значения m_d и m_{ph}, а также W_d и W_{ph} возрастают при введении в ППК с por-Si красителей АПК1 или КПК1;
- величины W_d и W_{ph} не зависят от E.

Согласно ранее принятым модельным представлениям о фотогенерации и транспорте носителей заряда в ППК [73] можно считать, что в ППК с ПВБ + 20 мас. % por-Si + 1 мас. % АПК1 ток фотопроводимости обеспечивается подвижными электронами, а в ППК с ПВБ + 20 мас. % por-Si + 1 мас. % КПК1 – подвижными дырками. Это означает, что частицы por-Si способны к транспорту как неравновесных электронов, так и дырок. Достаточно низкие значения W_d в ППК с ПВБ + 20 мас. % por-Si коррелируют с известными результатами для ППК с добавками наночастиц Fe_2O_3, CdS [76, 77] и объясняются энергетическим барьером на границах раздела частиц неорганического полупроводника и органического полимерного связующего. Увеличение W_d и W_{ph} в результате введения в состав ППК ионных красителей может быть связано с тем, что в полимерном связующем ПВБ появляются дополнительные кулоновские центры, а именно – неокрашенные противоионы. Такие центры, с одной стороны, должны приводить к увеличению энергии активации токов проводимости и к ее уменьшению с возрастанием напряженности поля E (модель Пула-Френкеля, Онзагера). Но экспериментально [73] не было обнаружено уменьшение W_d и W_{ph} при увеличении

E. С другой стороны, при введении в ППК красителей может возрастать влияние объемного заряда на процессы транспорта, что подтверждается ростом значений m_d и m_{ph} (Табл. 7.1). Поэтому можно предположить, что введение полиметиновых красителей в ППК с частицами por-Si не только способствует увеличению эффективности термо- и фотогенерации носителей заряда, но и является причиной образования большого объемного заряда.

Проведенные авторами [73] экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что пленки ПВБ с добавками частиц por-Si обладают электронной и дырочной проводимостью. Введение в эти пленки добавок анионного или катионного полиметинового красителя увеличивает электро- и фотопроводимость, причем фотопроводимость больше для случая анионного красителя. Это означает, что в частицах por-Si эффективность транспорта электронов больше, чем дырок.

7.7. Сенсибилизация фотопроводимости полимерных композиций с наночастицами Fe_2O_3 и CdS органическим соединением с внутримолекулярным переносом заряда

ППК с наночастицами неорганических полупроводников представляют интерес с точки зрения их использования в информационных средах [78, 79]. При этом большое значение имеют электро- и фотопроводящие свойства, которые отличаются от массивных образцов материалов используемых частиц и определяются концентрацией и размером наночастиц в ППК. Уменьшение размера наночастиц сопровождается гипсохромным смещением края полосы оптического поглощения. Поэтому в таких ППК малы фотоэффекты в видимой и ближней ИК области спектра [80]. Одной из возможностей расширения спектрального диапазона фоточувствительности является сенсибилизация ППК органическими красителями или родственными соединениями [81, 82]. Однако эффективность внутреннего фотоэффекта, связанного с поглощением света сенсибилизатором и фотогенерацией носителей заряда, зависит от возможности электронных переходов между молекулами сенсибилизатора и наночастицами. Поэтому в работе [83] были исследованы электро- и фотопроводящие свойства ППК на основе ПВБ с наночастицами Fe_2O_3 и CdS, которые сенсибилизированы органическими соединениями с внутримолекулярным переносом

заряда [84]. СВПЗ хорошо растворимы в ППК, обладают широкими и интенсивными полосами электронного поглощения в видимой и ближней ИК области спектра и используются как сенсибилизаторы фотопроводимости в запоминающих средах на основе органических фотополупроводников [29].

Коллоидные растворы наночастиц Fe_2O_3 и CdS были приготовлены по методике, описанной в [85, 86], а размеры наночастиц оценивались так же, как в [78], из измерений длинны волны света, соответствующей красной границе поглощения этих растворов. Установлено, что размеры наночастиц находятся в пределах 3 – 6 нм. В качестве сенсибилизатора был синтезирован и использован СВПЗ4 (см. раздел 4.5).

Образцы были приготовлены в виде структур со свободной поверхностью (стеклянная подложка – пленка ППК) и сэндвич-структур (стеклянная подложка – электропроводящий слой ITO – ППК – Al). ППК имели следующий состав: ПВБ + (10 – 20) мас. % Fe_2O_3 + (0 – 2) мас. % СВПЗ4 или ПВБ + (10 – 20) мас. % CdS + (0 – 2) мас. % СВПЗ4. ППК были приготовлены путем полива толуольных растворов соответствующего количества ПВБ, наночастиц Fe_2O_3 или CdS и СВПЗ4 на стеклянные подложки без электропроводящего слоя или с ним и сушки в течение 24-х часов в термошкафу при температуре +80°С и затем в течение 3-х часов в вакуумной камере установки ВУП-4М при давлении остаточных газов $(2 – 5)\cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст. Толщина ППК составляла 1.8 – 2.1 мкм. Металлические контакты Al наносились на поверхность ППК методом термического напыления. Толщина этих контактов была не менее 500 Å.

На рис.7.21 представлены графики зависимостей оптической плотности *D* пленок ППК на основе ПВБ с наночастицами без СВПЗ4 (кривые *1*, *2*), с СВПЗ4 без наночастиц (кривя *3*) и с СВПЗ4 и наночастицами Fe_2O_3 (кривая *4*). Пленки ПВБ без специально введенных добавок прозрачны во всем исследуемом спектральном диапазоне. В спектрах поглощения ППК на основе ПВБ с добавками наночастиц CdS или Fe_2O_3 наблюдается длинноволновый край поглощения наночастиц (рис.7.21, кривые *1* и *2*). В спектрах поглощения ППК на основе ПВБ с добавками наночастиц и СВПЗ4 наблюдаются 2 максимума (рис.7.21, кривая *3*). Введение СВПЗ4 в ППК с наночастицами CdS или Fe_2O_3 не приводит к появлению новых полос поглощения по

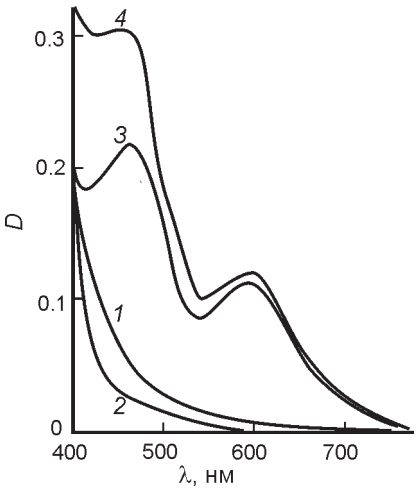


Рис.7.21. Спектры оптической плотности *D* ППК с ПВБ + 20 мас. % Fe_2O_3 (*1*), с ПВБ + 20 мас. % CdS (*2*), с ПВБ + 2 мас. % СВП34 (*3*), с ПВБ + 20 мас. % Fe_2O_3 + 2 мас. % СВП34 (*4*).

сравнению с существующими (рис.7.21, кривая *4*). Увеличение концентрации СВП34 от 0.1 до 2 мас. % в пленках ПВБ не сопровождается изменением спектра поглощения СВП34, но его интенсивность пропорционально увеличивается. Две полосы поглощения СВП34 в видимой области света соответствуют двум электронным переходам, при которых электронная плотность перераспределяется внутри этой молекулы с донорной части на акцепторную [87]. Растворимость СВП34 и невозможность образования агрегатов и даже димеров в пленках ППК обеспечиваются наличием в структуре молекулы близкорасположенных нитрогрупп в положениях 4, 5 и гибких групп $-SO_2-0-CH_2-C_4F_9$ в положениях 2, 7 акцепторной части на основе флуорена, а также группы $-O-C_8H_{17}$ в ее донорной части. Поэтому можно считать, что до возбуждения светом межмолекулярные взаимодействия между СВП34 и наночастицами CdS, Fe_2O_3 в исследуемых ППК незначительны, а приготовленные пленки ППК представляют собой твердые растворы наночастиц и СВП34 в ПВБ.

В образцах сэндвич-структуры с пленками ПВБ без специально введенных добавок даже при $E = 2\cdot10^8$ В/м величина j_d не превышает 10^{-7} А/м^2, а фототок не наблюдается. В образцах сэндвич-структуры с ППК с наночастицами Fe_2O_3 или CdS без добавок СВП34 с ростом концентрации наночастиц увеличивается j_d. В этих образцах для λ > 500 нм фотопроводимость практически отсутствует. Не зарегистрирована фотопроводимость и в образцах с пленками ПВБ + (0 – 2) мас. % СВП34. Однако в образцах с ППК, в состав которых входят наночастицы Fe_2O_3, CdS и СВП34, после начала их облучения

светом из области поглощения СВП34 ток увеличивается, достигает своего квазистационарного значения, а после выключения света уменьшается до начального состояния. Скорость нарастания и релаксации фототока и его квазистационарное значение j_{ph} увеличиваются с ростом концентрации наночастиц и СВП34 в ППК. При одинаковой концентрации наночастиц и СВП34 величины j_d и j_{ph} в области поглощения СВП34 больше для ППК с CdS (рис.7.22).

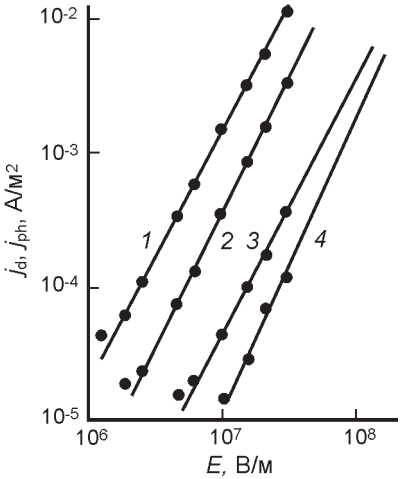


Рис.7.22. Зависимости плотности тока j_d (*1, 2*) и фототока j_{ph} (*3, 4*) от *E* в образцах сэндвич-структуры с ППК ПВБ + 20 мас. % CdS +2 мас. % СВП34 (*1, 3*) и ПВБ + 20 мас. % Fe_2O_3 + 2 мас. % СВП34 (*2, 4*) при температуре *T* = 293 К, длине волны света λ = 620 нм и интенсивности света *I* = 4 Вт/м^2.

Зависимость j_{ph} от интенсивности света *I* линейна, а зависимости j_d и j_{ph} от напряженности электрического поля *E* могут быть описаны квадратичными функциями $j_d \sim E^2$ и $j_{ph} \sim E^2$, причем величины j_d и j_{ph} не зависят от полярности напряжения, приложенного к электрическим контактам. С ростом температуры j_d и j_{ph} увеличиваются, а графики их температурных зависимостей, измеренные для различных *E*, могут быть аппроксимированы прямыми линиями в координатах Аррениуса. Значения энергии активации электропроводности W_d и тока фотопроводимости W_{ph}, рассчитанные из тангенсов углов наклона этих графиков, близки друг к другу и мало изменяются при изменении напряженности поля, но немного отличаются для ППК с наночастицами Fe_2O_3 и CdS. Для образцов с пленками ПВБ + 20 мас. % Fe_2O_3 + 2 мас. % СВП34 эта энергия составляет 0.132 ± 0.005 эВ, а для образцов с пленками ПВБ +2 0 мас. % CdS + 2 мас. % СВП31 равна 0.125 ± 0.005 эВ. Эти образцы отличаются и тем, что при включении внешнего магнитного поля в свежеприготовленных образцах с наночастицами Fe_2O_3 обнаружено уменьшение j_d. В образце с пленкой

ПВБ + 20 мас. % Fe_2O_3 + 2 мас. % СВП34 при Н = 6 кЭ это уменьшение может достигать 8 % от начальной величины. После выключения магнитного поля, его повторного включения, изменения ориентации образца между полюсами магнита или длительного (несколько суток) хранения образца в темноте эффект изменения тока проводимости в магнитном поле зарегистрирован не был. Не обнаружен также эффект влияния магнитного поля в образцах с наночастицами CdS.

Из анализа полученных результатов можно сделать вывод о том, что фотопроводимость пленок ППК с наночастицами Fe_2O_3, CdS и СВП34 в области поглощения СВП34 определяется фотогенерацией неравновесных носителей заряда из возбужденных светом молекул СВП34 и их транспортом внутри наночастиц неорганических полупроводников и между ними. Так как эффектами инжекции носителей заряда из металлических контактов можно пренебречь, поскольку нет зависимости тока от полярности приложенного к электрическим контактам образцов сэндвич-структуры напряжения, а зависимости j_d и j_{ph} от E и T одинаковы и приблизительно равны энергии активации W_d и W_{ph}, то можно считать, что механизмы образования и транспорта подвижных носителей заряда при термо- и фотогенерации определяются одинаковыми условиями, а именно – электронными переходами между соседними наночастицами. Последнее следует из того, что величины W_d и W_{ph} не зависят от E, λ и I. Дело в том, что если бы темновой ток j_d определялся в основном концентрацией термогенерированных носителей в наночастицах, как это происходит в массивных образцах кристаллических собственных полупроводников, то можно было бы ожидать [68] величину W_d близкой к половине ширины запрещенной зоны полупроводника. В нашем случае эта энергия должна была быть близка половине энергии квантов света, соответствующей красной границе спектров электронного поглощения исследуемых ППК с наночастицами, т.е. ~ 1.5 эВ. С другой стороны, можно было предположить, что j_d и j_{ph} определяются образованием кулоновски связанных ЭДП, в состав которых входит ион-радикал СВП34 и носитель заряда в наночастице, а также их разделением во внешнем электрическом поле и под влиянием температуры. В таком случае величины W_d и W_{ph} должны были бы увеличиваться с уменьшением напряженности электрического поля, а для E = 0 должны были бы составлять 0.4 – 0.6 эВ, как это наблюдается

в ППК с подобными СВПЗ [88]. Но такое предположение не подтверждается экспериментальными результатами в исследуемых ППК. Следовательно, величины j_d и j_{ph} и их зависимости от поля и температуры в исследуемых ППК определяются условиями переноса носителей заряда в объеме пленок. Поскольку фотопроводимость в образцах с пленками ПВБ и СВП34 без добавок наночастиц Fe_2O_3 или CdS не наблюдается, то можно заключить, что основными факторами влияния на транспорт носителей являются условия их переноса на границах соседних наночастиц [89]. Следовательно, величины W_d и W_{ph}, рассчитанные из экспериментальных результатов, могут быть пропорциональны величинам потенциальных барьеров для переходов носителей заряда соответственно между наночастицами Fe_2O_3 или CdS.

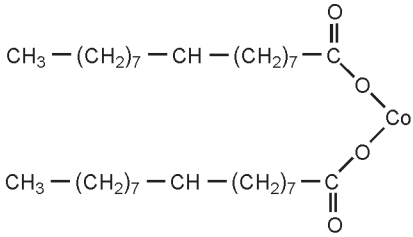
Представляет интерес и эффект влияния внешнего магнитного поля на электропроводность свежеприготовленных образцов с наночастицами Fe_2O_3. Так как после выключения магнитного поля величина тока проводимости не восстанавливается, то можно предположить, что в этих образцах произошло намагничивание наночастиц Fe_2O_3 и изменились условия транспорта подвижных носителей заряда [90]. Очевидно, в наночастицах Fe_2O_3 перенос носителей осуществляется между ионами железа, и при этом в элементарных актах происходит перезарядка ионов по механизму переноса электрона $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ или переноса дырки $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{4+}$. Во внешнем магнитном поле может происходить ориентирование магнитных моментов как целых наночастиц (если таковой имеется), так и отдельных ионов железа. Поскольку электронные переходы осуществляются между разными орбиталями соседних ионов, то в магнитном поле может иметь место усиление запрета на эти переходы из-за триплетного состояния. Так как температура Кюри для Fe_2O_3 гораздо выше комнатной [91], а релаксация намагниченности при комнатной температуре происходит достаточно медленно, то после выключения внешнего магнитного поля сохраняется преимущественное направление ориентации магнитных моментов в ППК с Fe_2O_3. Далее влияние магнитного поля на токи проводимости при этой температуре не проявляется. Результаты исследований особенностей внутреннего фотоэффекта в ППК с наночастицами Fe_2O_3, в результате которого происходит электронная перезарядка

магнитных ионов и изменение их магнитного и спинового состояния, представляют интерес для разработки новых фотомагнитных сред [92].

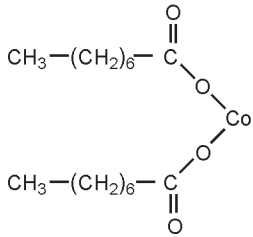
7.8. Особенности фотопроводимости окрашенных пленок олеата и октаноата кобальта (II)

Актуальность исследований металлсодержащих комплекс обусловлена их способностью изменять оптические, электрические и магнитные свойства под воздействием внешних электромагнитных полей [93 - 95]. Особый интерес связывается с комплексами 3d-металлов. В ППК с такими комплексами наблюдаются эффекты, которые могут быть использованы в информационных средах и устройствах для записи и обработки информации, а также в фотоэлектрических преобразователях [98 - 100]. Одним из способов усиления этих эффектов является создание структур пленочных композитов, в которых ионы металлов находятся на малых расстояниях друг от друга, что определяет достаточно сильное электронное взаимодействие между ними. Проявление такого взаимодействия может быть обнаружено по наличию фотопроводящих свойств пленочных композитов. Внутренний фотоэффект может возникать как в области поглощения ионов металлов или полосы переноса заряда между ионом и его окружением [95, 101], так и при сенсибилизации пленочных композитов органическими красителями [102, 103]. В последнем случае интенсивное поглощение света молекулами красителей может инициировать процессы электрической перезарядки ионов металла. В связи с этим поиск новых материалов с металсодержащими комплексами, в которых электрическая перезарядка ионов металлов инициируется органическими красителями, представляется важным ввиду возможности их практического использования.

В работе [104] были исследованы электро- и фотопроводящие свойства ППК на основе солей кобальта (II) олеата (ОЛ-Со) и октаноата (ОК-Со). В качестве сенсибилизаторов были использованы анионный полиметиновый краситель АПК1 (см. р.аздел 5.3) и катионный полиметиновый краситель КПК1 (см. раздел 7.5). В фотопроводящих ППК молекулы АПК1 способны к фотогенерации электронов, а молекулы КПК1 – дырок [105]. Это определяется особенностями электронного строения хромофоров молекул красителей [29].



ОЛ-Co



ОК-Co

Образцы были приготовлены либо в виде сэндвич-структур (стеклянная подложка – ITO – ППК – Ag), либо со свободной поверхностью (стеклянная подложка – ППК). Концентрация красителей в ППК составляла 1 мас.%. Для приготовления пленок толуольные растворы компонент поливали на подложки и высушивали в термошкафу при температуре 80°С в течение 8 часов. Толщина пленок была ~ 2 мкм.

В образцах со свободной поверхностью были измерены спектры оптической плотности *D* в диапазоне длин волн света λ = 400 – 700 нм. Образцы сэндвич-структуры были использованы для измерений плотности фототока j_{ph} в режиме фотосопротивления. Определялись зависимости j_{ph} от приложенного к электрическим контактам напряжения *U*, напряженности магнитного поля *H* и длительности времени облучения *t*. Для облучения использовался зеленый светодиод с максимумом излучения вблизи 540 нм. Облучение производилось со стороны электропроводящего слоя ITO. Величину напряжения *U* изменяли в диапазоне 0 – 200 В. Кинетика тока регистрировалась с помощью запоминающего осциллографа. Для измерения изменений j_{ph} в магнитном поле использовался электромагнит, величину поля между полюсами которого можно изменять в диапазоне 0 – 5.5 кЭ. Была рассчитана относительная величина изменения тока под воздействием магнитного поля $\delta j_{ph} = (j_{ph}(H) - j_{ph}(0)) / j_{ph}(0)$, где $j_{ph}(0)$ – значение плотности тока фотопроводимости на его квазистационарном участке в отсутствие поля, $j_{ph}(H)$ – значение плотности тока фотопроводимости на его квазистационарном участке при включенном магнитном поле. Все измерения производились при комнатной температуре.

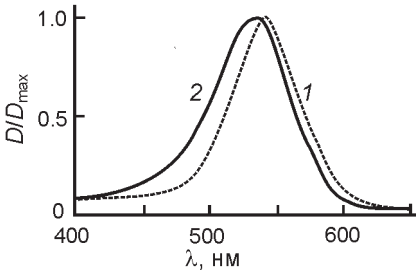


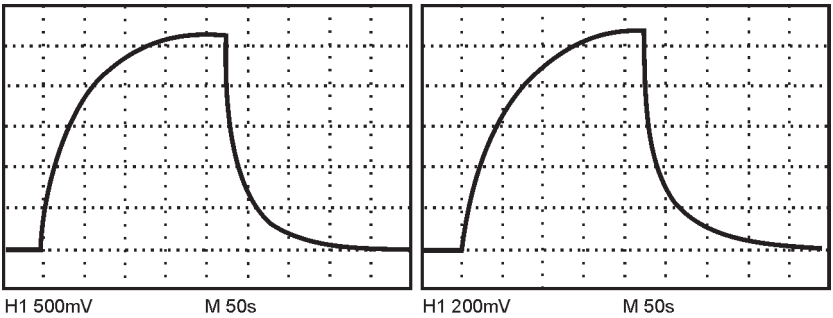
Рис.7.23. Спектры оптического поглощения пленок ОЛ-Co + 1 мас. % АПК1 (*1*) и ОК-Co + 1 мас. % КПК1 (*2*).

Пленки ОЛ-Co и ОК-Co без красителей слабо поглощают видимый свет и не проявляют эффекта фотопроводимости. Эти пленки с добавками 1 мас.% АПК1 и КПК1 характеризуются интенсивным поглощением в области 540 нм (рис.7.23), которые соответствуют длинноволновому электронному переходу молекул красителей [15].

Образцы с пленками ОЛ-Co + 1 мас. % АПК1, ОК-Co + 1 мас. % АПК1, ОЛ-Co + 1 мас. % КПК1 и ОК-Co + 1 мас. % КПК1 обладают фотопроводимостью в области поглощения красителей. На рис.7.24 показаны кинетики нарастания и релаксации фототока после включения и выключения света в образцах сэндвич-структуры с пленками ОК-Co + 1 мас. % АПК1 и ОК-Co + 1 мас. % КПК1. Подобные кинетики фототока наблюдаются и в образцах с пленками ОЛ-Co + 1 мас. % АПК1 и ОЛ-Co + 1 мас. % КПК1. Характерные времена нарастания и спада фототока практически не зависят от полярности и величины приложенного к образцу электрического напряжения и интенсивности света. Более высокая фоточувствительность наблюдается в образцах с ППК на основе ОК-Co. На рис.7.25 в двойных логарифмических координатах представлены графики зависимости j_{ph} от приложенного напряжения U. Их линейность позволяет описать эту зависимость степенной функцией вида $j_{ph} \sim U^m$, характерной для фотополупроводниковых материалов [29, 36]. Также обнаружено, что на величину фототока оказывает влияние магнитное поле. Например, при H = 5 кЭ в образцах с пленками ОК-Co + 1 % мас. АПК1 δj_{ph} = +0.120, а в образцах с пленками ОК-Co + 1 % мас. КПК1 δj_{ph} = -0.095.

Обнаруженные эффекты фотопроводимости и влияния на нее магнитного поля позволяют предположить, что в исследуемых пленках под влиянием света происходит фотогенерация неравновесных носителей заряда. Также можно предположить, что во внешнем электрическом поле эти носители заряда перемещаются

к собирающим электродам посредством переходов между ионами кобальта. Молекулы красителей выполняют функцию центров поглощения света и фотогенерации неравновесных носителей заряда. У обоих исследуемых красителей, независимо от знака заряда их ионов, ВЗМО занята двумя электронами, которые перестают быть спаренными при возбуждении красителя вследствие перехода одного из них на НВМО. Энергии ВЗМО и НВМО, рассчитанные методом AM1 [44], для АПК1 составляют -4.377 эВ и 1.781 эВ соответственно, а для КПК1 соответственно -11.009 эВ и -4.638 эВ.



(а) *(б)*

Рис.7.24. Осциллограммы кинетики нарастания и спада фототока в образце с ППК ОК-Со + 1 мас. % АПК1 (*а*) и ОК-Со + 1 мас. % КПК1 (*б*). Цена делений по вертикальной оси развертки осциллографа составляет 500 мВ (*а*) и 200 мВ (*б*), а по горизонтальной оси – 50 с.

В возбужденном состоянии молекулы анионного красителя АПК1 могут отдавать электрон, а молекулы катионного красителя КПК1, наоборот, способны захватывать электрон, но не отдавать. Поэтому в фотопроводящих ППК с анионными красителями реализуется электронный тип проводимости, а в ППК с катионными красителями – дырочный тип проводимости. При этом следует отметить, что при малых концентрациях красителя в ППК (в нашем случае 1 мас.%) не наблюдается перенос электронов между возбужденными и невозбужденными молекулами красителя из-за большого расстояния между ними [29].

Исходя из ранее разработанных модельных представлений [29], механизм фотогенерации в исследуемых пленочных композитах

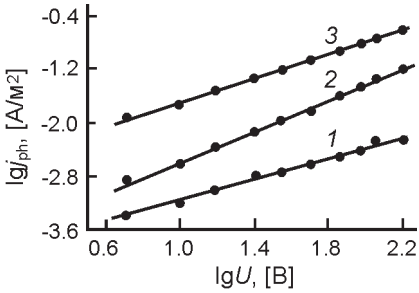


Рис.7.25. Зависимости j_{ph} от U, представленные в двойных логарифмических координатах, для образцов с пленками ОЛ-Со + 1 мас. % КПК1 (*1*), ОК-Со + 1 мас. % КПК1 (*2*), ОК-Со + 1 мас. % АПК1 (*3*).

можно представить состоящим из нескольких стадий. На первой стадии фотогенерации (процессы (7.2) и (7.3)) после поглощения молекулой красителей АПК1 (АПК$^-$, $N(Bu)_4^+$) или КПК1 (КПК1$^+$, BF_4^-) кванта света с энергией $h\nu$ образуется геминальная ЭДП. Наличие неспаренных электронов резко повышает реакционную способность красителя в S_1 состоянии. Поэтому возбужденная молекула красителя (ПК*) может в зависимости от типа окрашенного иона отдать валентный электрон иону Co^{2+} в случае АПК1 (7.2), или захватить его с иона Co^{2+} в случае КПК1 (7.3) с образованием пары зарядов. Для краткости ниже на схеме приведены только окрашенные формы ионов красителей (анион ПК$^-$ – в случае АПК1 и катион ПК$^+$ – в случае КПК1), которые отвечают за все описанные фотопроцессы, в то время как неокрашенные противоионы участвуют в фотогенерации лишь опосредованно:

$$Co^{2+} + ПК^- \xrightarrow{h\nu} Co^{2+} + (ПК^-)^* \longrightarrow (Co^+) + ПК^- , \qquad (7.2)$$

$$Co^{2+} + ПК^+ \xrightarrow{h\nu} Co^{2+} + (ПК^+)^* \longrightarrow (Co^{3+}) + ПК^- . \qquad (7.3)$$

На второй стадии фотогенерации электрон либо рекомбинирует с дыркой в той же молекуле красителя, из которой родился подвижный носитель заряда (геминальная рекомбинация по схемам (7.4) или (7.5)), либо удаляется от дырки посредством переходов между соседними ионами Co^{2+} в пленке (диссоциация пары на свободные носители заряда по схемам (7.6) или (7.7)):

$$Co^{2+} + ... + Co^{2+} + (Co^+) + ПК^- \longrightarrow Co^{2+} + ... + Co^{2+} + Co^{2+} + (ПК^-)^* \longrightarrow Co^{2+} + ... + Co^{2+} + Co^{2+} + ПК^- + h\nu_г, \qquad (7.4)$$

$$Co^{2+} + ... + Co^{2+} + (Co^{3+}) + ПК^- \longrightarrow Co^{2+} + ... + Co^{2+} + Co^{2+} + (ПК^+)^* \longrightarrow Co^{2+} + ... + Co^{2+} + Co^{2+} + ПК^+ + h\nu_г, \qquad (7.5)$$

$$Co^{2+} + ... + Co^{2+} + (Co^{+}) + ПК^{\cdot} \longrightarrow Co^{2+} + ... + (Co^{+}) + Co^{2+} + ПК^{\cdot} \longrightarrow (Co^{+}) + ... + Co^{2+} + Co^{2+} + ПК^{\cdot}, \quad (7.6)$$

$$Co^{2+} + ... + Co^{2+} + (Co^{3+}) + ПК^{\cdot} \longrightarrow Co^{2+} + ... + (Co^{3+}) + Co^{2+} + ПК^{\cdot} \longrightarrow (Co^{3+}) + ... + Co^{2+} + Co^{2+} + ПК^{\cdot}. \quad (7.7)$$

При рекомбинации зарядов по схеме (7.4) избыточный электрон может перейти с иона Co^{+} на нейтральную форму $ПК^{\cdot}$ с образованием возбужденной формы аниона $(ПК^{-})^{*}$ в случае анионного красителя АПК1 или же по схеме (7.5) с нейтральной формы $ПК^{\cdot}$ на ион Co^{3+} с образованием возбужденной формы катиона $(ПК^{+})^{*}$ в случае катионного красителя КПК1. После релаксации возбужденного состояния с выделением энергии $h\nu_{г}$ эта молекула красителя вновь может поглотить квант света и участвовать в фотогенерации.

В результате диссоциации ЭДП ослабляется электростатическое взаимодействие дырки с электроном. С ростом приложенного напряжения U возрастает вероятность диссоциации пары и, следовательно, возрастает величина j_{ph}, а вероятность геминальной рекомбинации уменьшается. Поскольку фотопроводящие характеристики исследуемых пленочных композитов чувствительны к магнитному полю, то можно предположить, что при электрической перезарядке ионов кобальта должны изменяться и магнитные свойства [106, 107].

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о возможности электрической перезарядки ионов кобальта в процессе фотогенерации и транспорта носителей заряда в исследуемых пленочных композитах. Этот вывод основан на том, что более высокая фоточувствительность наблюдается в пленках на основе ОК-Со, в которых концентрация ионов кобальта больше по сравнению с пленками на основе ОЛ-Со. Следовательно, расстояние между соседними ионами кобальта в пленках ОК-Со меньше, а вероятность переноса неравновесных носителей заряда больше. Разный знак δj_{ph} в пленках с АПК1 и КПК1 обусловлен появлением в результате внутреннего фотоэффекта различных ионов металла с отличающимися магнитными свойствами. В пленках с АПК1 появляются ионы Co^{+}, а в пленках с КПК1 - ионы Co^{3+}. Известно, что изменение соотношения концентраций ионов металла различной валентности под действием света является основным условием при создании фотомагнитных

материалов [92, 108 - 111]. Наличие фотопроводящих свойств у исследуемых пленочных композитов и возможность реализации в них биполярной фотопроводимости открывают перспективы практического использования этих или аналогичных материалов.

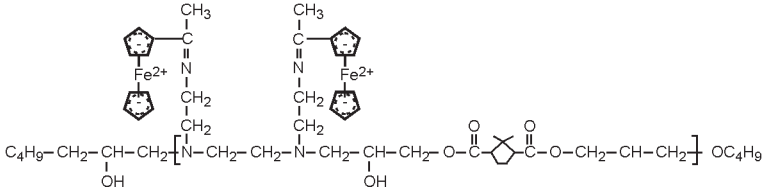
7.9. Отрицательная фотопроводимость пленок ферроценилсодержащего олигомера с органическим красителем

Известно, что ППК, содержащие в своем составе производные ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$, могут обладать фотополупроводниковыми свойствами [25, 112 - 114]. Такие ППК привлекательны для использования в информационных средах. Фотопроводимость ППК в видимой области спектра обусловлена добавками органических красителей, молекулы которых после поглощения световой энергии способны к фотогенерации неравновесных носителей заряда. Ранее установлено [29, 52, 115], что механизм фотогенерации носителей заряда в ППК с органическими красителями состоит из двух стадий (см. Главу 3). На первой стадии фотогенерации после поглощения кванта света $h\nu$ молекулой красителя происходит переход, например, электрона с валентной орбитали донорного фрагмента полимерного связующего ППК на молекулу красителя. В результате этого образуется кулоновски-связанная ЭДП. На второй стадии фотогенерации ЭДП диссоциирует в результате переходов электронных вакансий (дырок) между соседними донорными фрагментами вдоль направления силовых линий внешнего электрического поля. Конкурирующими по отношению к диссоциации являются процессы аннигиляции ЭДП, которые стимулируются взаимным притяжением разноименных носителей заряда, а также захват неравновесных носителей на энергетические ловушки. Во втором случае в ППК образуется объемный заряд, который ограничивает эффективность транспорта носителей [36, 116 - 126]. Ранее было обнаружено [116 - 118], что в полупроводниковых материалах с большой концентрацией глубоких центров захвата может наблюдаться уменьшение тока проводимости под влиянием света. Такой эффект исследован в работе [127].

В работе [127] представлены результаты исследования эффекта отрицательной фотопроводимости в ППК на основе ферроценилсодержащего олигомера, в котором ферроценовые

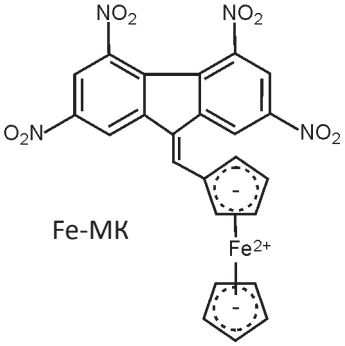
фрагменты расположены близко внутри молекулы и разделены между соседними молекулами. Для возбуждения внутреннего фотоэффекта в ППК использован мероцианиновый краситель на основе ферроцена и тетранитрофлуорена. Уменьшение тока проводимости и его восстановление после выключения света симбатно уменьшению и восстановлению тангенса диэлектрических потерь в исследуемых пленках. Предложена феноменологическая модель, в которой учитывается накопление объемного заряда из неравновесных носителей тока и его влияние на электропроводимость пленок. Предполагается, что энергетические ловушки для неравновесных носителей заряда образуются вследствие близости ферроценовых фрагментов в олигомере и большого расстояния между его концевыми группами.

В качестве полимерной основы ППК использован ферроценилсодержащий олигомер ФО1:



ФО1

Для сенсибилизации фотопроводимости ППК был использован мероцианиновый краситель Fe-МК.



Fe-МК

Молекулы ФО1, как и Fe-МК, содержат ферроценовые фрагменты, поэтому в ППК на основе ФО1 после фотовозбуждения молекул Fe-МК нет запрета на межмолекулярные электронные переходы между фотовозбужденными молекулами ФО1 и Fe-МК.

Для исследований были приготовлены образцы со свободной поверхностью ППК (стеклянная

подложка – ITO – ППК) и сэндвич-структуры (стеклянная подложка – ITO – ППК – Ag). Концентрация красителя Fe-МК в ППК была 1 мас.%. Толщина ППК L = 1.5 – 2 мкм.

В образцах со свободной поверхностью были измерены спектры оптической плотности D в спектральном диапазоне λ = 350 – 900 нм. Образцы сэндвич-структуры использовались для измерений плотности тока j_d до облучения светом и плотности тока j во время облучения в зависимости от напряженности электрического поля $E_0 = U/L$, где U – приложенное к электрическим контактам напряжение, длительности времени t облучения и после выключения света. Величина j_d измерялась после включения внешнего электрического напряжения и завершения переходных процессов. Величина j определялась в процессе облучения светом, рассчитывалось значение j/j_d. Кинетика тока регистрировалась с помощью запоминающего осциллографа. Облучение производилось со стороны электропроводящего слоя ITO с использованием светодиода с максимумом излучения на длине волны λ = 650 нм, которая близка к максимуму поглощения красителя в исследуемых ППК. В образцах сэндвич-структуры также была измерена кинетика тангенса угла диэлектрических потерь tgδ [128, 129] для частоты f = 1 кГц синусоидального переменного электрического напряжения с действующим значением U = 15 В без облучения и при облучении светом из области поглощения Fe-МК. Из этих измерений была рассчитана величина $\Delta\delta_{ph} = (\mathrm{tg}\delta_{ph} - \mathrm{tg}\delta_0)/\mathrm{tg}\delta_0$, где $\mathrm{tg}\delta_{ph}$ и tgδ значения тангенса угла диэлектрических потерь после и до включения монохроматического света соответственно.

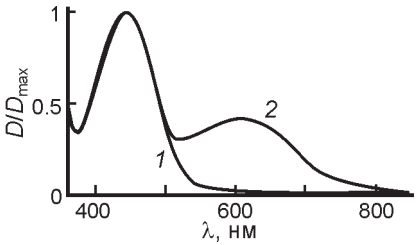


Рис.7.26. Спектры поглощения пленок ФО1 (*1*), ФО1 + 1 мас.% Fe-МК (*2*).

На рис.7.26 представлены спектры поглощения ППК. В пленках ФО1 без добавок красителя максимум спектра поглощения находится вблизи λ = 450 нм, а в пленках с Fe-МК - вблизи λ = 630 нм.

Величина j_d для образцов на основе ФО1 без красителя и с добавкой Fe-МК практически одинакова (рис.7.27). В пленках

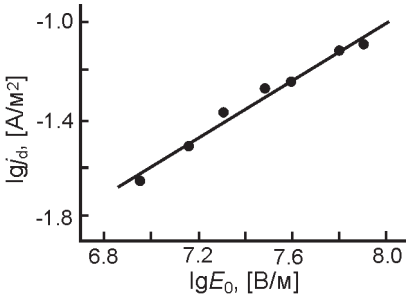


Рис.7.27. Зависимость j_d от E_0, представленная в двойных логарифмических координатах, в образцах с ППК ФО1 + 1 мас. % Fe-МК.

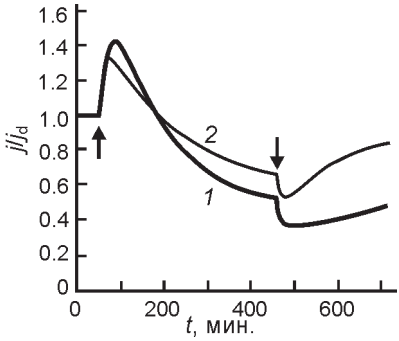


Рис.7.28. Графики экспериментальной (*1*) и теоретически рассчитанной (*2*) зависимостей j/j_d от t в образце с ППК ФО1 + 1 мас. % Fe-МК для E_0 = $1.8 \cdot 10^7$ В/м, I = 50 Вт/м^2. Моменты времени включения и выключения света отмечены вертикальными стрелками.

на основе ФО1 с добавкой Fe-МК после включения света вначале наблюдается незначительное увеличение тока проводимости, а затем он уменьшается и становится меньше величины j_d (рис.7.28). Время нарастания тока проводимости после включения света до максимальной величины гораздо меньше времени его релаксации до квазистационарного значения j и времени восстановления до величины j_d после выключения света. Симбатно с изменением j после включения и выключения света происходит изменение диэлектрических характеристик ППК, что, в частности, проявляется в изменении tgδ (рис.7.29).

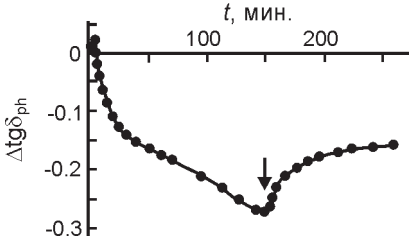


Рис.7.29. Зависимость $\Delta\delta_{ph}$ от t в образце с ППК ФО1 + 1 мас. % Fe-МК. Момент времени выключения света отмечен вертикальной стрелкой.

В соответствии с ранее принятыми модельными представлениями о фотогенерации и транспорте носителей заряда в ППК с органическими красителями [29] внутренний фотоэффект в них связан с образованием неравновесных носителей после поглощения света в молекулах красителя и их транспортом в полимерной матрице. В ППК на основе ФО1 с добавкой Fe-МК образуются носители заряда, которые во внешнем электрическом поле передвигаются по ферроценильным фрагментам ФО1. Уменьшение j и $\mathrm{tg}\delta$ в процессе длительного облучения может быть связано с образованием значительного объемного заряда в ППК из-за захвата неравновесных носителей на глубокие энергетические ловушки. После выключения света эти ловушки освобождаются, и величина j_d восстанавливается.

Можно предположить, что энергетические ловушки в ППК основе ФО1 обусловлены близостью ферроценовых фрагментов внутри отдельных молекул ФО1 и их дальним расположением между молекулами ФО1. Для качественного объяснения сделанного предположения о влиянии захвата носителей заряда на ток проводимости исследуемых ППК рассмотрим результаты расчетов зависимости j/j_d от t, представленные на рис.7.28. Они получены в рамках феноменологической модели фотогенерации, транспорта и захвата неравновесных носителей заряда. Эта упрощенная модель предполагает, что после включения внешнего электрического поля напряженностью E_0 в течение времени t в образце сэндвич-структуры устанавливается внутреннее электрическое поле напряженностью E, зависящее от t. До начала облучения светом плотность электрического тока определяется ионной, дырочной и электронной проводимостями. В общем случае эту плотность тока можно представить суммой числа i компонент для частиц, имеющих электрический заряд Q_i, концентрацию N_i и подвижность μ_i:

$$j_d(t) = E(t) \cdot \sum_i Q_i N_i \mu_i \qquad (7.8)$$

При облучении светом, вызывающем фотогенерацию носителей с элементарным электрическим зарядом e, концентрацией n_e и подвижностью μ_e, плотность электрического тока изменяется. Ее зависимость от t можно представить в следующем виде:

$$j(t) = E(t) \cdot \sum_i (Q_i N_i \mu_i + e\, n_e \mu_e) \qquad (7.9)$$

Малоподвижные центры с электрическим зарядом q могут появляться в объеме ППК в результате захвата фотогенерированных носителей заряда на ловушки. Изменение концентрации nt этих центров может инициировать изменение напряженности электрического поля внутри рассматриваемых ППК. Согласно [68, 120] это изменение можно представить в виде:

$$E(t) = E_0 - q\, \alpha\, n_t(t)/\varepsilon_0 \ , \qquad (7.10)$$

где ε_0 – диэлектрическая постоянная, α – коэффициент, зависящий от электрических характеристик среды, напряженности электрического поля и температуры.

При оптическом облучении концентрации $n_e(t)$ и $n_t(t)$ можно описать следующей системой кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} dn_e/dt &= G - (k_t + k_r + k_\eta)n_e + k_{-t}n_t, \\ dn_t/dt &= k_t n_e - k_{-t}\, n_t \ , \end{aligned} \qquad (7.11)$$

где G – эффективность фотогенерации носителей заряда, k_r – константа скорости рекомбинации этих носителей, k_t – константа скорости захвата фотогенерированных носителей заряда на ловушки, k_{-t} – константа скорости освобождения носителей заряда из ловушек, k_η – константа скорости выхода носителей заряда на контакты. Эти константы и величины Q_i, N_i, μ_i, μ_e и α были параметрами численного моделирования.

Были приняты следующие начальные условия:

$$n_e\big|_{t=0} = n_t\big|_{t=0} = 0,\ dn_e/dt(t = 0) = G, \quad dn_t/dt(t = 0) = 0, \qquad (7.12)$$

С учетом (7.12) решение системы кинетических уравнений (7.11) может быть записано в виде:

$$\begin{gathered} n_e = (G/K(k_r + k_\eta))\, \{K - (1/2)(k_t + k_{-t} - k_r - k_\eta + K) \\ \exp(-\,(k_r + k_{-t} + k_t + k_\eta - K)t/2) + (1/2)(k_t + k_{-t} - k_r - k_\eta - K) \\ \exp(-\,(k_r + k_{-t} + k_t + k_\eta + K)t/2)\}, \end{gathered} \qquad (7.13)$$

$$n_t = (Gk_t/k_{-t}K(k_r + k_\eta))\{K - (1/2)(k_r + k_{-t} + k_t + k_\eta + K) \exp(-(k_r + k_{-t} + k_t + k_\eta - K)t/2) + (1/2)(k_r + k_{-t} + k_t + k_\eta - K) \exp(-(k_r + k_{-t} + k_t + k_\eta + K)t/2)\}, \quad (7.14)$$

где $K = \{(k_r + k_{-t} + k_t + k_\eta)^2 - 4(k_r + k_\eta)k_{-t})\}^{1/2}$.

После выключения света ($G = 0$) концентрации n_e и n_t можно описать системой кинетических уравнений, подобной (7.11), но для новых начальных условий:

$$n_e\big|_{t=0} = N_e,\ n_t\big|_{t=0} = N_t, \quad (7.15)$$

где N_e и N_t –концентрации подвижных и захваченных носителей заряда на момент выключения света соответственно.

Решение системы кинетических уравнений после выключения света имеет вид:

$$n_e = (k_{-t} N_t/2k_tK)\{(k_t + k_{-t} - k_r - k_\eta + K) \exp(-(k_r + k_{-t} + k_t + k_\eta - K)t/2) + (k_r - k_{-t} - k_t + k_\eta + K) \exp(-(k_r + k_{-t} + k_t + k_\eta + K)t/2)\}, \quad (7.16)$$

$$n_t = (N_t/K)\{K + (1/2)(k_r + k_{-t} + k_t + k_\eta + K) \exp(-(k_r + k_{-t} + k_t + k_\eta - K)t/2) - (1/2)(k_r + k_{-t} + k_t + k_\eta - K) \exp(-(k_r + k_{-t} + k_t + k_\eta + K)t/2)\}. \quad (7.17)$$

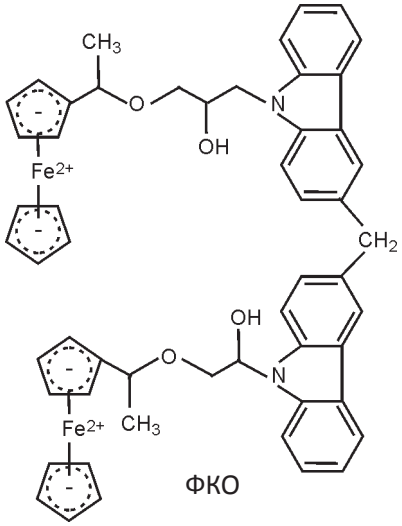
На рис.7.28 кривой *2* представлены результаты численного моделирования зависимости j/j_d от t после начала облучения светом в момент времени $t = 0$ и последующего выключения света в момент времени $t = 450$ с для $E_0 = 1.8\cdot10^7$ В/м. Расчет выполнен в предположении, что k_r, k_t, $k_\eta >> k_{-t}$ и $k_t > k_r$. Эти результаты численного моделирования коррелируют с экспериментальными данными и согласуются со сделанным нами предположением о том, что накопление объемного заряда в исследуемых ППК может быть причиной эффекта отрицательной фотопроводимости.

Обнаруженный в работе [127] эффект отрицательной фотопроводимости ППК на основе ферроценсодержащего олигомера может быть связан со значительной неоднородностью пространственного распределения фрагментов, по которым происходит транспорт неравновесных носителей заряда. Можно предположить, что такая пространственная неоднородность

распределения фрагментов определяется особенностями строения молекул олигомеров, а именно – близостью боковых фрагментов внутри молекулы и большой их удаленностью между соседними молекулами. Транспорт неравновесных носителей заряда между соседними молекулами затруднен по сравнению с транспортом внутри отдельной молекулы. Это создает условия для образования электрически заряженных центров с большим временем жизни. Такие электрически заряженные центры являются причиной уменьшения действующего электрического поля в ППК.

7.10. Особенности фотовольтаических свойств пленочных композитов на основе ферроценил- и карбазолилсодержащего олигомеров

В работе [130] были созданы новые фоточувствительные ППК на основе олигомера, содержащего ферроценильные и карбазолильные фрагменты с добавками симметричного катионного полиметинового красителя. Были исследованы их фотоэлектрические характеристики. Обнаружено, что эти ППК обладают фотовольтаическими свойствами. Для приготовления ППК использовался олигомер ФКО, содержащий в своей структуре ферроценильные и карбазолильные фрагменты.



ФКО

Для сенсибилизации фотопроводимости ППК использовался катионный полиметиновый краситель КПК1 (см. раздел 3.5), способный к фотогенерации дырок в электронодонорных ППК [29]. Образцы были приготовлены либо со свободной поверхностью ППК (стеклянная подложка – ITO –ППК), либо в виде сэндвич-структур (стеклянная подложка – ITO – ППК – Ag), а также в виде симметричных образцов сандвичевого типа (стеклянная подложка – ITO – ППК – ITO – стеклянная подложка). Концентрация красителя КПК1 в ППК была 1 мас. % по отношению к

массе олигомера ФКО. ППК получали поливом толуольных растворов чистого олигомера ФКО или олигомера с добавками красителя КПК1 на стеклянные подложки со слоем ITO или без него. Подложки высушивались при 80^{0}С в термошкафу на протяжении двух дней. Толщина высушенных ППК составляла 1.5 – 2 мкм.

В приготовленных образцах измерялись спектры оптической плотности *D* ППК, величина электрического потенциала V_p свободной поверхности пленки ППК относительно электрода ITO до облучения светом со стороны прозрачного электропроводящего слоя ITO и его изменение (V_{PH}) во время *t* после начала облучения и после выключения света. Для определения фотовольтаических характеристик в образцах со свободной поверхностью ППК применялся метод измерения потенциала поверхности с помощью динамического зонда (модифицированный метод Кельвина [2, 3]). В качестве зонда была использована алюминиевая пластина диаметром 4 мм. Частота колебаний зонда составляла 4 кГц. Для облучения образцов использовались полупроводниковые светодиоды с максимумами излучения на длинах волн 420 нм (синий), 532 нм (зеленый), 590 нм (желтый) и 630 нм (красный), а также белый светодиод. Интенсивность излучения светодиодов *I* варьировалась в диапазоне 15 – 60 Вт/м^2. В образцах сэндвич-структуры измерялись также диэлектрические характеристики ППК, в частности – значения тангенса угла диэлектрических потерь tgδ [128, 129, 135] на частоте *f* = 1 кГц синусоидального переменного электрического напряжения без облучения и при облучении светом из области поглощения КПК1. Все измерения проведены при комнатной температуре 20°С.

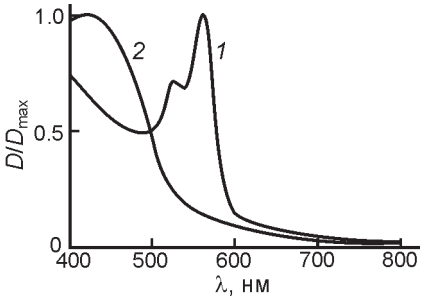


Рис.7.30. Нормированные спектры оптического поглощения ППК на основе ФКО + 1 мас. % КПК1 (*1*) и олигомера ФКО без добавок (*2*).

На рис.7.30 представлены спектры поглощения исследуемых ППК. Пленки олигомера ФКО без добавок красителя характеризуются максимумом в спектре поглощения вблизи 425 нм, а пленки ФКО с КПК1

– максимумом при 560 нм, который определяется длинноволновым оптическим переходом в молекулах красителя КПК1 [29]. Коротковолновое поглощение пленок обоих типов ППК в области λ = 400 – 480 нм вызвано оптическими переходами в ферроценильных фрагментах [25, 127, 136] олигомера.

Все исследованные ППК являются фотополупроводниками и проявляют фотовольтаические свойства при облучении их светом из области поглощения компонентов соответствующих фоточувствительных композитов. На рис.7.31 приведены осциллограммы кинетики фотовольтаического отклика $V_р$ в образцах ППК со свободной поверхностью пленок на основе олигомера ФКО (*1*) и ППК, сенсибилизированного красителем ФКО + 1 мас. % КПК1 (*2*). Видно, что в образцах с ППК на основе олигомера без добавки красителя кинетика как нарастания фотоотклика, так и его темновой релаксации характеризуется двумя составляющими – быстрой и медленной. Релаксация $V_р$ после выключения света происходит более медленно по сравнению с нарастанием при включении света. Это особенно заметно при повторных экспозициях облучения (рис.7.32). Добавление красителя к олигомеру приводит к незначительному по величине возрастанию амплитуды фотовольтаического отклика, но при этом его кинетика становится значительно более быстрой (рис.7.31 и рис.7.33).

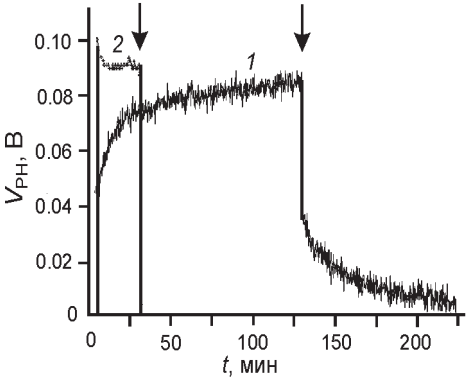


Рис.7.31. Осциллограммы кинетики фотовольтаического отклика $V_{РН}$ в образцах со свободной поверхностью ППК на основе ФКО (*1*) и ФКО + 1 мас. % КПК1 (*2*) при их облучении белым светом (I = 50 Вт/м^2) со стороны прозрачного электрода ITO. Моменты выключения света указаны вертикальными стрелками.

Для уточнения природы фотовольтаического эффекта были

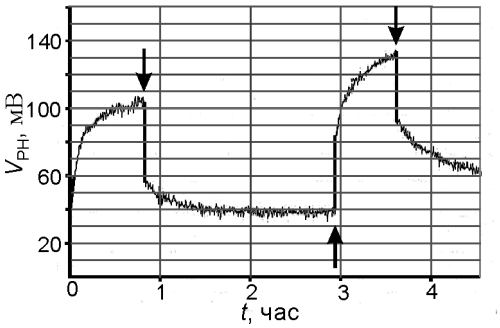


Рис.7.32. Осциллограмма кинетики нарастания и релаксации поверхностного фотопотенциала $V_{РН}$ в образце со свободной поверхностью ППК на основе ФКО без добавки красителя при его последовательном двукратном облучении белым светом (I = 60 Вт/м^2) со стороны электрода ITO. Начало первой экспозиции при t = 30 с.

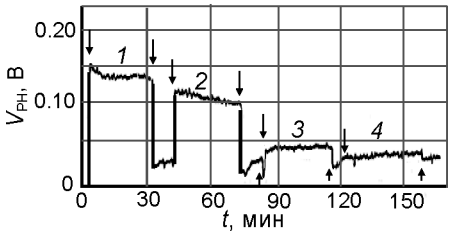


Рис.7.33. Фотоиндуцированное нарастание и темновая релаксация поверхностного фотопотенциала $V_{РН}$ в образце со свободной поверхностью ППК на основе ФКО + 1 мас. % КПК1 при его последовательном облучении соответственно зеленым (*1*), синим (*2*), желтым (*3*) и красным (*4*) светодиодами (I = 40 Вт/м^2) со стороны ITO.

проведены дополнительные исследования симметричных образцов сэндвичевого типа (стеклянная подложка – ITO – ППК – ITO – стеклянная подложка). Установлено, что при изменении направления облучения на 180^0 в таких образцах с ППК как на основе олигомера без добавки красителя, так и с добавкой красителя фотовольтаический отклик остается практически неизменным по величине, но изменяет знак на противоположный. Это позволяет предположить ф о т о д и ф ф у з и о н н у ю природу [137, 138] наблюдаемого эффекта. Такой диффузионный механизм фотовольтаического эффекта (эффект Дембера) характерен для фотополупроводниковых материалов, в которых образующиеся при облучении разноименные носители заряда (электроны и дырки) имеют различающиеся подвижности [139, 140]. В этом случае фото-э.д.с. возникает вследствие градиента концентрации избыточных носителей

заряда, который появляется из-за неоднородного поглощения света в сильнопоглощающих полупроводниковых пленках.

Косвенно на фотодиффузионную природу исследуемого эффекта указывает и характер спектральной зависимости обнаруженного фотовольтаического отклика (рис.7.30, рис.7.31). Действительно, из самого определения фотодиффузионного эффекта, как эффекта возникновения фотонапряжения при неоднородном освещении, ясно, что он максимален при освещении сильно поглощаемым светом [140]. Именно в этом случае создается максимальный градиент концентрации, необходимый для диффузионного процесса разделения носителей заряда за счет различия подвижностей электронов и дырок. С переходом в спектральную область более слабого поглощения ППК глубина проникновения света увеличивается. При этом остается меньше пространства для развития диффузии и величина фотовольтаического отклика уменьшается [140]. Кроме того, согласно [23, 140, 141], определенный из эксперимента для всех ППК положительный знак фотопотенциала V_{PH} менее освещенной поверхности ППК в образцах со свободной поверхностью или в симметричных образцах сэндвичевого типа соответствует положительному знаку наиболее подвижных носителей заряда, т.е. дыркам. Это означает, что полученные ППК характеризуются дырочным типом проводимости Последнее согласуется с дырочным характером фотопроводимости карбазолил- и ферроценилсодержащих полимеров, олигомеров и низкомолекулярных фотополупроводников [25, 29, 127, 142, 143].

В соответствии с ранее принятыми модельными представлениями о фотогенерации и транспорте носителей заряда в ППК с органическими красителями [29] внутренний фотоэффект связан с образованием неравновесных носителей после поглощения света в молекулах красителя и транспортом этих носителей в полимерной матрице. В исследуемых ППК, сенсибилизированных красителем, после фотовозбуждения молекул КПК1 могут осуществляться межмолекулярные электронные переходы между фрагментами ФКО и КПК1. Это определяется благоприятным для фотогенерации соотношением граничных орбиталей КПК1 [29] и ферроценильных [127], а также карбазолильных фрагментов ФКО [29, 142]. Валентный электрон ферроценильного или карбазолильного фрагмента ФКО

может перейти на полузаполненную ВЗМО возбужденной молекулы КПК1 с образованием ферроцениевого ($Fer^{\cdot+}$), или карбазолильного ($Cz^{\cdot+}$)катион-радикала. При этом на ферроценильном или на карбазолильном фрагменте образуется электронная вакансия (дырка), которая во внешнем электрическом поле или за счет диффузии может перемещаться по соседним ферроценильным или карбазолильным фрагментам олигомера ФКО.

Поскольку карбазолилсодержащие фрагменты практически не имеют собственного поглощения в видимой области спектра и сродство карбазольного ядра к электрону близко к нулю [142], то можно предположить, что процессы фотовозбуждения, фотогенерации и переноса неравновесных носителей заряда, ответственные за проявление как фотопроводящих, так и фотовольтаические свойств у ППК на основе олигомера ФКО, должны происходить преимущественно в ферроценильных фрагментах олигомера и между ними. Также не исключена возможность вклада фотоиндуцированного захвата электрона на частично окисленные ферроценильные фрагменты, которые в незначительной концентрации могут присутствовать в олигомере [136, 143].

Можно предположить, что значительно более медленный характер кинетики фотовольтаического отклика (особенно его релаксации) в ППК на основе ФКО без добавки красителя обусловлен процессами захвата фотогенерированных неравновесных подвижных носителей заряда на ловушки той или иной природы [144], которые присутствуют в олигомере. Поскольку полученные нами ППК имеют дырочный тип проводимости, то можно считать, что замедленная составляющая кинетики фотовольтаического отклика в образцах со свободной поверхностью ППК определяется захватом неравновесных дырок, которым в олигомере ФКО соответствуют феррициний-катионы $Fer^{\cdot+}$.

Анализируя структуру молекулы ФКО, можно предположить, что наличие ловушек для подвижных носителей заряда обусловлено относительно удаленным взаимным расположением ферроценильных фрагментов внутри молекулы олигомера или фрагментов из разных молекул ФКО. Также возможно образование этими ферроценильными фрагментами физических димеров или преддимерных состояний, которые способны к захвату носителей заряда (дырок). Таким образом,

они могут выступать в роли энергетических ловушек. Проявление процессов захвата неравновесных носителей заряда и их влияние на обнаруженный фотовольтаический эффект в ППК на основе ФКО видно из рис.7.32. Замедленная кинетика релаксации фотоотклика V_{PH} проявляется в долговременной памяти на предварительное облучение: в ходе каждой новой экспозиции сигнал фотоотклика смещается в область больших значений V_{PH} на некоторую величину, «нерелаксировавшую» после предыдущей экспозиции.

Значительное изменение характера кинетики фотовольтаического эффекта (ее существенное ускорение) в образцах со свободной поверхностью пленочного композита в сенсибилизированным ППК можно объяснить их улучшенными фотогенерационными и транспортными характеристиками. Известно, что краситель КПК1 является эффективным центром фотогенерации дырок в карбазолилсодержащих полимерах. Этот краситель также сенсибилизирует внутренний фотоэффект в ферроценилсодержащих системах. Акцептируя при фотовозбуждении электроны с карбазолильных фрагментов ФКО, краситель КПК1 способствует фотогенерации и дырочному транспорту в подсистеме карбазолильных ядер олигомера ФКО. Это должно обеспечить более быстрый характер нарастания и релаксации фотовольтаического отклика. Кроме того, ППК с добавками красителя более интенсивно окрашены по сравнению с пленками олигомера ФКО без добавки красителя. Это создает более благоприятные условия для фотодиффузионного эффекта при облучении ППК светом видимого диапазона. Соответственно, величина фотовольтаического отклика должна возрасти, а его кинетика при прочих равных условиях – ускориться,

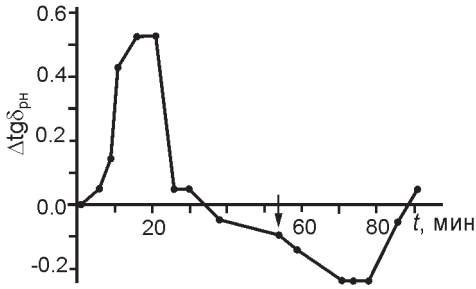


Рис.7.34. Зависимость $\Delta tg\delta_{ph}$ от t в образце сэндвич-структуры с ППК на основе ФКО + 1 мас. % КПК1 при его облучении белым светом (I = 50 Вт/м^2) со стороны электрода ITO. Момент времени выключения света отмечен вертикальной стрелкой.

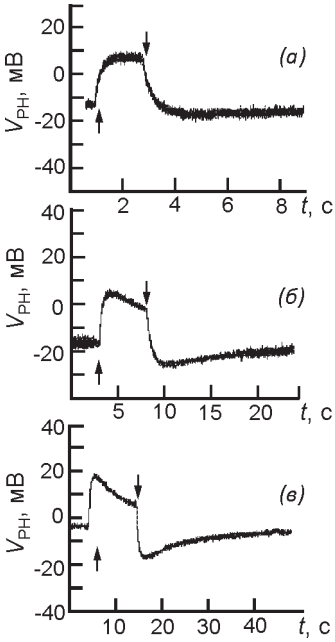


Рис.7.35. Осциллограммы кинетики нарастания и релаксации фотовольтаического отклика V_{PH} в образце сэндвич-структуры ITO – ФКО + 1 мас. % КПК1 – ITO при его облучении белым светом (I = 40 Вт/м^2) со стороны электрода ITO для различных времен экспозиции: 2 с (*а*), 5 с (*б*), 10 с (*в*). Моменты времени включения и выключения света указаны вертикальными стрелками.

что и наблюдалось экспериментально (рис.7.28 и рис.7.30).

Несмотря на меньшую роль процессов захвата в сенсибилизированных красителем ППК, в них все-таки возможен захват неравновесных дырок, которым в этом случае соответствуют катионы Fer+ или карбазолильные катион-радикалы. О заметном влиянии процессов захвата неравновесных носителей заряда на фотоэлектрические свойства даже сенсибилизированных красителем ППК свидетельствуют и данные фотодиэлектрических исследований, в частности – характер изменения величины tgδ при облучении образцов с ППК (рис.7.34).

Величина tgδ вначале возрастает ($\Delta tg\delta_{ph}$ > 0), а затем уменьшается и становится меньше исходного значения до начала облучения ($\Delta tg\delta_{ph}$ < 0). После прекращения облучения релаксация фотодиэлектрического эффекта происходит симметрично его нарастанию. После выключения света tgδ уменьшается еще больше, что соответствует быстрой релаксации фотогенерированных подвижных носителей заряда, которые, несмотря на процессы захвата, присутствовали в объеме ППК в некоторой “квазистационарной” концентрации к моменту прекращения облучения. Затем tgδ начинает возрастать до исходного значения перед началом облучения. Уменьшение tgδ в процессе длительного облучения может быть результатом

образования значительного малоподвижного объемного заряда в ППК из-за захвата неравновесных носителей на ловушки, или, в более общем случае, результатом уменьшения концентрации подвижных носителей заряда, поскольку величина tgδ особенно чувствительна к наличию именно подвижных носителей. После выключения света эти ловушки освобождаются, и величина tgδ восстанавливается. Из сопоставления рис.7.31 и рис.7.34 видно, что времена нарастания и релаксации фотовольтаического отклика и фотодиэлектрического эффекта в соответствующих ППК коррелируют по порядку величины.

В образцах сэндвич-структуры (ITO – ППК – Ag), где использовался ППК с добавками красителя, также обнаружен фотовольтаический эффект, но его особенности отличаются от таковых в соответствующих образцах со свободной поверхностью ППК. Как видно из рис.7.35, фотовольтаический отклик в образцах сэндвич-структуры имеет две составляющих: быструю положительную по отношению к электроду ITO составляющую фото-э.д.с и более медленную отрицательную компоненту.

Поскольку в образцах сэндвич-структуры ППК находится между двумя контактами с ненулевой разностью работ выхода [132, 145], то можно предположить, что первая положительная составляющая фотовольтаического отклика определяется диффузией более подвижных положительных фотогенерированных носителей заряда, а вторая, отрицательная составляющая, обусловлена конкурирующим с диффузией процессом дрейфа носителей в электрическом поле. Это поле создается разностью работ выхода собирающих контактов и направлено противоположно действию фотодиффузионного эффекта. Также нельзя исключить, что отрицательная компонента фотоотклика может соответствовать медленной составляющей фото-э.д.с. Эта составляющая имеет фотодиффузионную природу и создается носителями заряда противоположного знака, поскольку наличие незначительной, практически сопоставимой с величиной ошибки эксперимента, отрицательной компоненты фотопотенциала с подобной кинетикой наблюдается и в образцах со свободной поверхностью ППК (рис.7.31). В образцах сэндвич-структуры ненулевая разность работ выхода материалов контактов делает эту отрицательную компоненту фотоотклика более значительной. Таким образом, суммарный фотоотклик определяется конкуренцией

фотодиффузии и дрейфа носителей заряда.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ферроценил- и карбазолилсодержащие олигомеры могут быть использованы в качестве основы фотопроводящих ППК для фотоэлектрических преобразователей. Кроме того, установлено, что в образцах сэндвич-структуры реализуются два механизма транспорта неравновесных носителей заряда к собирающим контактам: диффузионный и дрейфовый. В исследованных образцах эти механизмы являются конкурирующими, что проявляется в изменении знака фото-э.д.с. при переходе от образцов со свободной поверхностью ППК к образцам сэндвич-структуры. Это снижает эффективность реальных фотоэлектрических преобразователей. Однако можно предположить, что при соответствующем выборе полимерной фотопроводящей матрицы и красителей диффузионный и дрейфовый механизмы будут способствовать движению неравновесных носителей в одном направлении, т.е. эффективность фотоэлектрических преобразователей повысится.

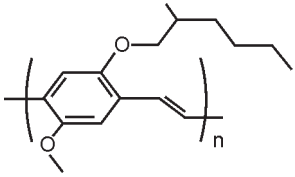
7.11. Фотопроводящие и фотодиэлектрические свойства гетероструктур из пленок поли-N-эпоксипропилкарбазола и поли [2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фенилен-винилена] с добавкой октабутилфталоцианина цинка

Органические материалы, используемые в фотовольтаических системах, многообразны по своей химической природе. Одной из основных задач многочисленных исследований в области химической фотоники является создание молекулярных композиций ароматических и гетероароматических соединений, интенсивно поглощающих в спектральном диапазоне солнечного излучения. В последние годы разработаны фотовольтаические системы на основе богатых электронами фталоцианинов, а также синтезирован новый класс сопряженных полимеров, содержащих порфирин, пара-фенилен-винилен (PPV) и фуллереновые части [146 - 149]. Одним из наиболее распространенных материалов данного класса полимерных соединений является поли[2-метокси-5-(2`-этилгексилокси)-1,4-фенилен-винилен] (MEH-PPV).

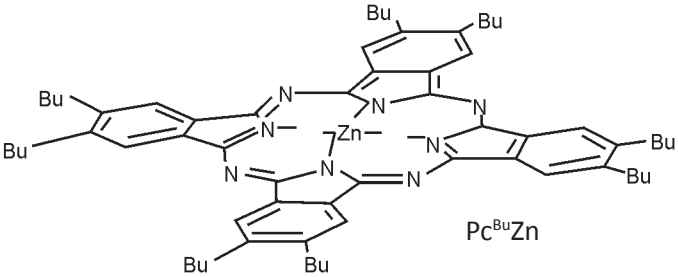
Длинноволновой край поглощения MEH-PPV без специально введенных добавок находится вблизи длины волны света λ ~ 600 нм.

Для смещения спектра фоточувствительности фотоэлектрических преобразователей в ближнюю ИК область создаются ППК с добавками органических красителей или металлокомплексов [146 - 154]. Наличие в ППК ионов металлов увеличивает скорость синглет-триплетной конверсии в электронно-дырочных парах, которые образуются в результате внутреннего фотоэффекта. Для геминальных ЭДП увеличение скорости спиновой конверсии приводит к возрастанию скорости диссоциации ЭДП на свободные носители заряда [155 - 158]. Время жизни ЭДП, которые состоят из 2-х парамагнитных частиц с коррелированными спинами, может быть увеличено в случае фотогенерации ЭДП на границе раздела двух ППК с отличающимися электроно-донорными свойствами. В этом случае переход носителя из одного слоя ППК в другой зависит от энергетического барьера между слоями и может уменьшить вероятность геминальной рекомбинации носителей заряда. Примером таких гетероструктур являются ППК на основе MEH-PPV и карбазолилсодержащих полимеров или олигомеров, например, ПЭПК. MEH-PPV обладает как электронной, так и дырочной проводимостью, а ПЭПК – только дырочной проводимостью.

Ранее были изучены электропроводящие свойства гетероструктуры ПЭПК / PPV [159] и обнаружены некоторые интересные особенности, что связано с наличием разности потенциалов ионизации карбазольных фрагментов ПЭПК и молекул PPV. В продолжение исследований, начатых в работе [159], были изучены фотопроводящие и фотодиэлектрические свойства гетероструктур на основе



MEH-PPV



$Pc^{Bu}Zn$

пленок ПЭПК и МЕН-PPV с добавками 2,3,9,10,16,17,23,24-октабутилфталоцианин цинка ($Pc^{Bu}Zn$), который является эффективным сенсибилизатором фотопроводимости ППК. Для приготовления образцов были использованы ПЭПК, МЕН-PPV и $Pc^{Bu}Zn$

Образцы для исследований были приготовлены в виде структур со свободной поверхностью стеклянная подложка – ППК или гетероструктур, где ППК это - ПЭПК, МЕН-PPV, МЕН-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$, а гетероструктура это - ПЭПК / МЕН-PPV + 3мас. % $Pc^{Bu}Zn$, МЕН-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ / ПЭПК. Были также приготовлены образцы сэндвич-структуры стеклянная подложка – ITO – ППК или гетероструктура – Ag, где ППК это - МЕН-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$, а гетероструктура это - МЕН-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ / ПЭПК, ПЭПК / МЕН-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$. Гетероструктуры ПЭПК / МЕН-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$, МЕН-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ / ПЭПК были приготовлены методом последовательного нанесения слоев соответствующих ППК из растворов на стеклянные подложки со слоем ITO и их последовательного высушивания. Толщины слоев в гетероструктурах были одинаковы, а общая толщина ППК составляла ~ 2 мкм.

В образцах со свободной поверхностью были измерены спектры оптической плотности D в спектральном диапазоне λ = 400 – 900 нм. Образцы сэндвич-структуры использовались для измерений плотности тока до облучения светом и плотности фототока (j_1, j_2) во время и после облучения светом с длинами волн λ_1 = 633 нм и λ_2 = 337 нм в зависимости от электрического напряжения U, приложенного к электрическим контактам, его полярности, напряженности H внешнего магнитного поля, длительности времени t облучения и времени после выключения света. В качестве источника света для измерений j_1 использовался He-Ne лазер с мощностью излучения 15 мВт, а для измерений j_2 – импульсный азотный лазер с длительностью импульса 8 нс и мощностью в импульсе 20 мВт. Для исследования изменений j_1 в магнитном поле использовался электромагнит, величину напряженности поля между полюсами которого можно изменять в диапазоне 0 – 5.5 кЭ. Была рассчитана относительная величина изменения j_1 под воздействием магнитного поля $\delta j_{1max} = (j_{1max}(H) - j_{1max}(0))/j_{1max}(0)$, где $j_{1max}(0)$ – максимальное значение плотности фототока j_1 в отсутствие поля, $j_{1max}(H)$ – его максимальное значение при включении магнитного поля. Величину U изменяли в диапазоне

1 – 300 В. В образцах сэндвич-структуры была также измерена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь tgδ и электрической емкости *C* от частоты *f* синусоидального переменного электрического напряжения с амплитудным значением 1 – 30 В без облучения и при облучении светом с λ_1. Величину *f* изменяли в диапазоне 80 – $2 \cdot 10^5$ Гц. Из этих измерений были рассчитаны величины $\Delta tg\delta_{ph}$ и ΔC_{ph}. Все измерения проведены при комнатной температуре.

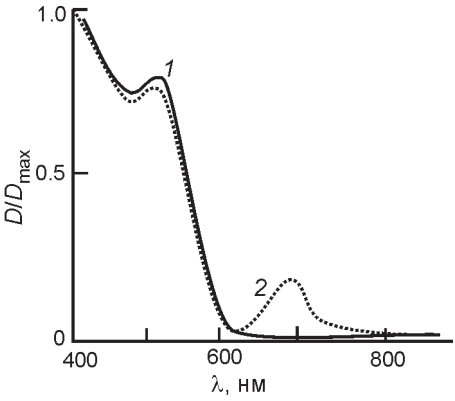


Рис.7.36. Спектры поглощения пленок MEH-PPV (*1*) и MEH-PPV + 3 % мас. $Pc^{Bu}Zn$ (*2*).

В видимой области света пленки ПЭПК не обладают собственным поглощением света, а пленки MEH-PPV имеют слабо выраженный максимум поглощения вблизи λ = 520 нм. При наличии $Pc^{Bu}Zn$ в ППК наблюдается полоса поглощения в ближней ИК области спектра (рис.7.36), которая обусловлена поглощением молекул $Pc^{Bu}Zn$.

На рис.7.37 представлены результаты измерений кинетики нарастания j_1 до квазистационарного значения j_{1max} после начала облучения и зависимости j_{1max} от напряженности электрического поля *E*. В двойных логарифмических координатах графики этой зависимости могут быть аппроксимированы прямыми линиями, что позволяет описать ее аналитическим выражением $j_{1max} \sim E^{m1}$.

Из рис.7.37 видно, что величина показателя степени $m_1 > 2$ и она не зависит от полярности приложенного напряжения *U*. Но значение j_{1max} увеличивается при переходе от образцов ITO - MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ – Ag к образцам ITO - MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$/PEPC – Ag и ITO - PEPC/MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ – Ag, и в двух последних случаях оно существенно зависит от полярности *U* (рис.7.38). Это означает, что фотопроводящие свойства гетероструктур, в отличие от образцов с MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$, являются чувствительными

к полярности приложенного электрического напряжения. Более того, при отрицательной полярности *U* на электроде ITO в образцах ITO - PEPC/MEH-PPV + 3 мас. % Pc^{Bu}Zn – Ag наблюдается не только увеличение j_{1max} в рассматриваемом ряду ППК, но и уменьшается вклад замедленной составляющей фототока после начала и окончания облучения образцов светом с λ_1 (рис.7.37).

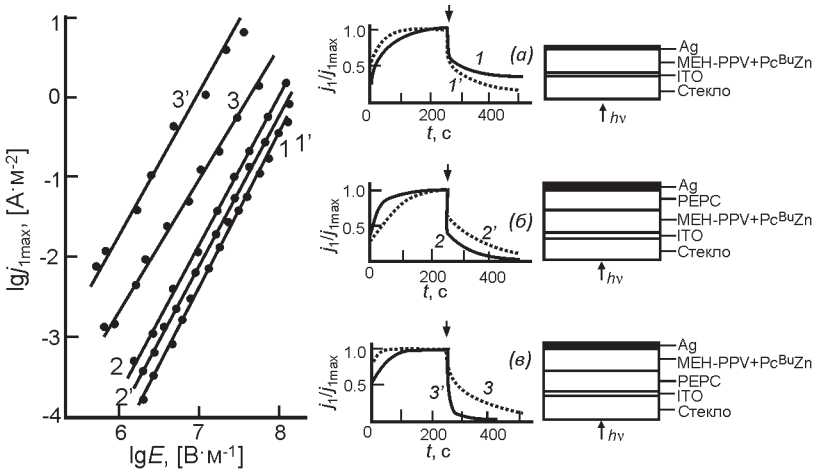


Рис.7.37. Графики зависимости lgj_{1max} от lg$E$ и j_1/j_{1max} от t (эпюры *а – в*) в образцах с ITO – MEH-PPV + 3 мас. % Pc^{Bu}Zn – Ag (*1, 1′, а*), ITO – MEH-PPV + 3 мас. % Pc^{Bu}Zn / ПЭПК – Ag (*2, 2′, б*), ITO – ПЭПК / MEH-PPV + 3 мас. % Pc^{Bu}Zn – Ag (*3, 3′, в*) при положительной (*1 – 3*) и отрицательной (*1′ – 3′*) полярности *U* на электроде ITO, а также изображение сечений исследуемых образцов. Интенсивность света 20 Вт/м^2. Момент выключения света на эпюрах *а – в* указан вертикальной стрелкой.

Так как приготовление образцов гетероструктур ППК MEH-PPV + 3 мас. % Pc^{Bu}Zn / ПЭПК, ПЭПК / MEH-PPV + 3 мас. %Pc^{Bu}Zn осуществлялось посредством полива растворов, то правомерен вопрос о возможности механического смешивания компонент ПЭПК и MEH-PPV + 3 мас. % Pc^{Bu}Zn в гетероструктурах. На рис. 7.39 представлены примеры кинетики фототока j_2 в зависимости от полярности *U*. Зарегистрировано увеличение амплитуды импульса переходного тока фотопроводимости в образцах ITO – ПЭПК / MEH-PPV

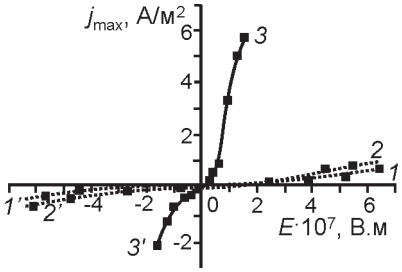


Рис.7.38. Графики зависимости j_{1max} от E в образцах ITO – MEH-PPV + 3 мас. % Pc^{Bu}Zn – Ag (*1, 1′*), ITO – MEH-PPV + 3 мас. % Pc^{Bu}Zn / ПЭПК – Ag (*2, 2′*), ITO – ПЭПК / MEH-PPV + 3 мас. % Pc^{Bu}Zn – Ag (*3, 3′*) при положительной (*1 – 3*) и отрицательной (*1′ – 3′*) полярности U = 60 В на электроде ITO. Интенсивность света 20 Вт/м^2.

+ 3 мас. % Pc^{Bu}Zn – Ag при переходе от отрицательной к положительной полярности U на электроде ITO, и отсутствие такого импульса в образцах ITO – MEH-PPV + 3 мас. % Pc^{Bu}Zn – Ag, ITO – MEH-PPV + 3 мас. % Pc^{Bu}Zn / ПЭПК – Ag.

Ранее было установлено, что при облучении УФ светом в слоях ПЭПК происходит фотогенерация дырок с подвижностью μ_p ~ 10^{-6} см^{2}с$^{-1}$В$^{-1}$, а в ППК на основе PPV подвижность неравновесных носителей заряда μ_p ~ 10^{-3} см^{2}с$^{-1}$В$^{-1}$. В связи с тем, что в описанных экспериментах был использован осциллограф с фронтом нарастания импульса переходного тока ~ 5 нс, то в образцах ITO – MEH-PPV + 3 мас. % Pc^{Bu}Zn / ПЭПК – Ag при использовании импульсного

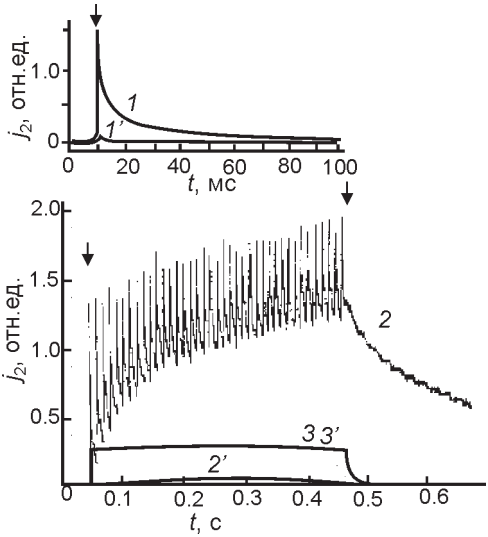


Рис.7.39. Кинетики фототока j_2 в образцах ITO – ПЭПК / MEH-PPV + 3 мас. % Pc^{Bu}Zn – Ag (*1, 1′, 2, 3′*) и ITO – MEH-PPV + 3 мас. % Pc^{Bu}Zn – Ag (*3, 3′*) при отрицательной (*1 – 3*) и положительной (*1′ – 3′*) полярности напряжения U на электроде ITO. При измерениях зависимостей 2, 2′, 3, 3′ частота импульсов азотного лазера 100 Гц. Моменты включения и выключения света с λ_2 отмечены вертикальными стрелками.

азотного лазера наблюдались только квазистационарные токи фотопроводимости. Результаты этих экспериментов подтвердили, что в исследуемых образцах действительно образованы гетероструктуры ПЭПК / MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ и MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ / ПЭПК.

Для выяснения причины возрастания j_{1max} при переходе от образцов ITO – MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ – Ag к образцам ITO – ПЭПК / MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ – Ag были исследованы особенности фотогенерации ЭДП и транспорта неравновесных носителей заряда. На рис.7.40 представлены графики зависимости δj_{1max} от напряженности магнитного поля *H*. Быстрое увеличение j_{1max} после включения поля (время изменения фототока соизмеримо со временем изменения магнитной индукции между полюсами электромагнита) и малое изменение δj_{1max} для $H > 1$ кЭ свидетельствует о том, что на первой стадии фотогенерации преимущественно образуются триплетные ЭДП [156 - 158]. При этом включение и выключение поля H не влияет на ток электропроводимости. Обычно ЭДП образуются в ППК из синглетных возбужденных состояний молекул красителей или родственных им соединений [29].

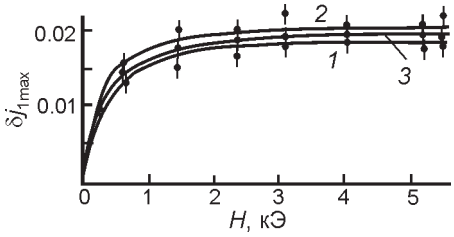


Рис. 7.40. Зависимости δj_{1max} от напряженности магнитного поля *H* в образцах ITO – MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ – Ag (*1*), ITO – MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ / ПЭПК – Ag (*2*), ITO – ПЭПК / MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ – Ag (*3*).

Наличие ионов металлов или других высокоспиновых частиц может способствовать спиновой конверсии в ЭДП [155 - 157]. Графики зависимости δj_{1max} от *H* мало отличаются в рассматриваемых ППК. Поэтому можно сделать вывод о том, что наличие гетероперехода в ППК в исследуемых образцах мало влияет на спиновое состояние ЭДП. После образования подвижных носителей заряда в результате диссоциации долгоживущих ЭДП эти носители могут попасть на энергетические ловушки вблизи центров фотогенерации, т.е. молекул $Pc^{Bu}Zn$. Поэтому в кинетиках тока проводимости после включения и выключения света

наблюдается замедленная составляющая (рис.7.37). Уменьшение доли замедленной составляющей в кинетике фототока при переходе от образцов ITO – MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ – Ag к образцам ITO – ПЭПК / MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ – Ag при отрицательной полярности напряжения *U* на электроде ITO можно объяснить переходом дырок с гетероперехода ПЭПК / MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ в слой ПЭПК. Наличие энергетических ловушек для неравновесных носителей заряда и нивелирование их влияния гетеропереходом в ППК подтверждается результатами фотодиэлектрических исследований.

На рис.7.41 представлены нормированные графики временных зависимостей изменений $\Delta tg\delta_{ph}$ и ΔC_{ph}. Особенность этих результатов состоит в том, что кинетика изменений $tg\delta_{ph}$ и C_{ph} не зависит от величины и полярности приложенного напряжения *U*. Также обнаружено, что в образцах с MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ и ПЭПК / MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ величины $tg\delta$ и *C* увеличиваются при облучении этих образцов светом без приложенного электрического напряжения (кривые *3*, *1'* на рис. 7.41).

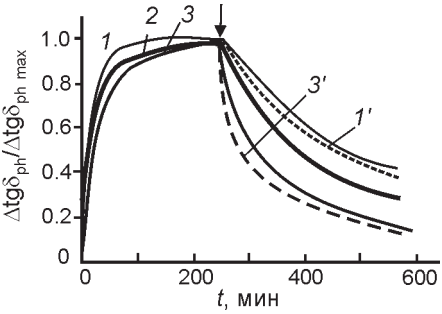


Рис.7.41. Графики зависимости $\Delta tg\delta_{ph}$ от времени после начала и окончания облучения светом с λ_1, нормированные на максимальное значение величины $\Delta tg\delta_{phmax}$, в образцах с ITO – MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ – Ag (*1*, *1'*), ITO – MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ / ПЭПК – Ag (*2*), ITO – ПЭПК / MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ – Ag (*3*, *3'*). Момент выключения света отмечен вертикальной стрелкой. Графики *1'* и *3'* были измерены во время и после длительного облучения образцов светом с λ_1 без приложения внешнего электрического напряжения и с закороченными электрическими контактами.

Такое увеличение $tg\delta$ и *C* означает, что в ППК при облучении светом с λ_1 происходит фотогенерация и накопление электрических зарядов, время жизни которых значительно превосходит время жизни геминальных ЭДП. На рис.7.42 представлены графики зависимостей $\Delta tg\delta_{ph}$ и ΔC_{ph} от *f*,

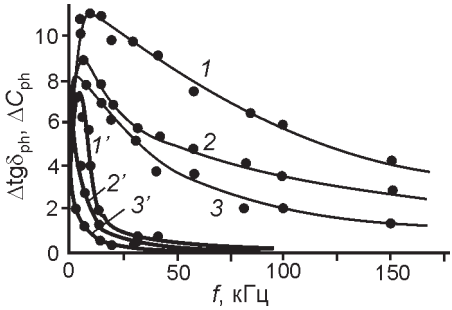


Рис.7.42. Зависимости $\Delta tg\delta_{рн}$ и $\Delta C_{рн}$ (*1′ – 3′*) от *f*, измеренные в образцах с ITO – MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ – Ag (*1, 1′*), ITO – MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ / ПЭПК – Ag (*2, 2′*), ITO – ПЭПК / MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ – Ag (*3, 3′*) после их длительного облучения светом с λ_1.

измеренные в образцах после их длительного облучения светом с λ_1. Видно, что величины $\Delta tg\delta_{ph}$ и ΔC_{ph} уменьшаются при переходе от образцов с ITO – MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ – Ag к образцам с ITO – ПЭПК / MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ – Ag. Это может быть связано с влиянием гетероперехода на уменьшение заполнения энергетических ловушек.

Таким образом, в образцах с ITO – ПЭПК / MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ – Ag высокая фотопроводимость в области поглощения $Pc^{Bu}Zn$ при отрицательной полярности электрического напряжения на электроде ITO обеспечивается несколькими факторами: триплетным состоянием фотогенерированных ЭДП; подвижностью дырок и электронов, что способствует диссоциации ЭДП в слое MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$; нивелированием влияния энергетических ловушек для дырок за счет их переходов из слоя MEH-PPV + 3 мас. % $Pc^{Bu}Zn$ в транспортный слой ПЭПК.

Литература к главе 7

1. Yashcuk V.M., Davidenko N.A., Naumenko A.P., Kudrya V.Yu., Slominski Yu.L., Grytsenko K.M., Doroshenko T.P., Kushnir K.V., Kosach V.V. Optical and unique photovoltaic properties of 2-cyano-3-(4-dimethylaminophenyl)-2-propentioamide dye deposited on the gilded substrate // Functional Materials.- 2012.- V.19, N1.- P.80.
2. Nonnenmacher M., O'Boyle M.P., Wickramasinghe H.K. Kelvin probe force microscopy // Appl. Phys. Lett.- 1991.- V.58, N25.- P.2921.
3. Zharin, A.L. Contact Potential Difference Techniques as Probing Tools in Tribology and Surface Mapping // Applied Scanning Probe Methods.- 2010.- V.14.- P.687.

4. Давиденко Н.А., Заболотный М.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г., Боролина Н.П. Влияние электрического поля на фотопроводимость и спектры электронного поглощения центров фотогенерации аморфных молекулярных полупроводников // Химия высоких энергий.- 2004.- Т.38, №1.- С.16.
5. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Zabolotny M.A. Peculiarities of absorption spectra of organic dies in electric field // Procedings of SPIE. – 2004. - V.5507. - P.164.
6. Алферов Ж.И. Революция в области полупроводников в XX веке // Успехи химии.- 2014.- Т.82, № 7.- С. 587.
7. Heeger A.J. 25th anniversary article: Bulk heterojunction solar cells: understanding the mechanism of operation // Adv. Mater.- 2014.- V.26.- P.10.
8. Brutting, W. (ed.). Physics of Organic Semiconductors // Weinheim, Germany, Wiley-VCH, 2012.
9. Meng Hsin-Fei. Polymer Electronics // Pan Stanford Publishing, 2013.
10. Zhou H, Zhang Y, Mai CK, Collins SD, Bazan GC, Nguyen TQ, Heeger AJ. Polymer homo-tandem solar cells with best efficiency of 11.3% // Adv Mater.- 2015.- V.27, N10.- P.1767.
11. Luo C, Kyaw AK, Perez LA, Patel S, Wang M, Grimm B, Bazan GC, Kramer EJ, Heeger AJ. General strategy for self-assembly of highly oriented nanocrystalline semiconducting polymers with high mobility // Nano Lett.- 2014.- V.14, N5.- P.2764.
12. Тамеев А.Р, Перешивко Л.Я., Ванников А.В. Электрофизические свойства композитных пленок из поли-N-винилкарбазола и углеродных нанотрубок // Высокомолек. соед. Серия А.- 2009.- Т.51, №2.- С.235.
13. Афанасьев Д.А., Давиденко Н.А., Давиденко И.И, Ибраев Н.Х., Мокринская Е.В., Студзинсий С.Л., Павлов В.А., Тонкопиева Л.С., Чуприна Н.Г. Фотовольтаические свойства пленок композиции поливинилового спирта и ксантенового красителя // Химия высоких энергий.- 2015.- Т.49, № 4.- С.289.
14. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений // Ленинград, Наука, 1967.
15. Ищенко А. А., Строение и спектрально-люминесцентые свойства полиметиновых красителей // Киев, Наукова думка, 1994.
16. Лущейкин Г. А. Методы исследования электрических свойств

полимеров // Москва, Химия, 1988.
17. Жарин А.Л. Метод контактной разности потенциалов и его применение в трибологии // Минск, Бестпринт, 1996.
18. Blythe T., Bloor D. Electrical Properties of Polymers // Cambridge (UK), CUP, 2005.
19. Lvovich V. F. Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena // Hoboken (New Jersey), Wiley-Blackwell, 2012.
20. El-Mansy M.K., Sheha E.M., Patel K.R., Sharma G.D. Characterization of PVA/CuI polymer composites as electron donor for photovoltaic application // Optik-International Journal for Light and Electron Optics.- 2013.- V.124, N13.- P.1624.
21. Takizawa T., Watanabe T., Honda K. Photocatalysis through excitation of adsorbates. 2. A comparative study of rhodamine B and methylene blue on cadmium sulfide // The Journal of Physical Chemistry.- 1978.- V.82, N12.- P.1391.
22. Mashford B.S., Nguyen T.-L., Wilson G.J. All-inorganic quantum-dot light-emitting devices formed via low-cost, wet-chemical processing // J. Mater. Chem.- 2010.- V.20.- P.167.
23. Кикоин И. К., Лазарев С. Д., Новый фотопьезоэлектрический эффект в полупроводниках // ЖЭТФ – 1965. - Т.47. - С.780.
24. Gurevich Yu. G., Meriuts A. V. Dember effect: problems and solutions // Physics Letters A.- 2013.- V.377, N38.- P. 2673.
25. Давиденко Н.А., Дехтяренко С.В., Гетманчук Ю.П., Ищенко А.А., Козинец А.В., Костенко Л.И., Мокринская Е.В., Студзинский С.Л., Скрышевский В.А., Скульский Н.А., Третяк О.В., Чуприна Н.Г. Фотополупроводниковые свойства голографических сред на основе ферроценилсодержащих соолигомеров глицидилкарбазола, сенсибилизированных органическим красителем // ФТП.- 2009.- Т.43, №11.- С.1515.
26. Давиденко Н.А., Ищенко А.А. Электролюминесценция новых окрашенных полимерных монослоев в сэндвич-структурах // Письма в ЖТФ.- 2002.- Т.28, №11.- С.84.
27. Давиденко Н.А., Дехтяренко С.В., Козинец А.В., Лобач А.С., Мокринская Е.В., Скрышевский В.А., Спицына Н.Г., Студзинский С.Л., Третяк О.В., Тонкопиева Л.С. Исследования фотопроводящих и фотодиэлектрических свойств гетероструктур

из пленок поли-N-эпоксипропилкарбазола и MEH-PPV с добавкой октабутилфталоцианина цинка // ЖТФ.- 2011.- Т.81, №2.- С.103.
28. Ванников А.В., Гришина А.Д. Фоторефрактивный эффект в полимерных системах // Успехи химии.- 2003. Т.72, №6.- С.531.
29. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей // Киев, Наукова думка, 2005.
30. Давиденко Н.А., Гетьманчук Ю.П., Ицковская И.Н., Мокринская Е.В., Павлов В.А., Чуприна Н.Г. Голографические регистрирующие среды на основе полимерных композиций с наночастицами Fe_2O_3, ZnO, CdS // Журн. прикл. спектроскопии. – 2005. - Т.72, №6. - С.815.
31. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Ищенко А.А., Кулинич А.В., Мокринская Е.В., Студзинский С.Л, Шаргаева А.Ю. Аномальные эффекты фотопроводимости пленок поли-N-эпоксипропилкарбазола с высокой концентрацией анионного полиметинового красителя // Теор. и эксп. химия.- 2012.- Т.48, №1.- С.38.
32. Davidenko N.A., Zabolotny M.A., Ishchenko A.A. Electronic absorption spectra of symmetric cationic dye in constant electric field // Spectrochimica Acta. Part A.- 2005.- V.61.- P.213.
33. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Студзинский С.Л., Павлов В.А., Четыркин А.Д., Чуприна Н.Г. Влияние постоянного электрического поля на фотолюминесценцию и фотопроводимость полимерных пленок, допированных катионными полиметиновыми красителями с концевыми группами различной ионности // Оптика и спектроскопия.- 2009.- Т.106, №2.- С.267.
34. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Студзинский С.Л. Влияние постоянного электрического поля на спектры флуоресценции катионных полиметиновых красителей в полимерной пленке // Теор. и эксп. химия.- 2008.- Т.44, №6.- С.343.
35. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Студзинский С.Л. Влияние структурной жесткости молекул полиметиновых красителей на тушение их фотолюминесценции электрическим полем и фотогенерацию зарядов в пленках поли-N-эпоксипропилкарбазола // Химия высоких энергий.- 2003.- Т.37, №3.- С.212.
36. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах // М., Мир. 1973.

37. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Kostenko L.I., Kuvshinsky N.G., Melenevsky D.A., Mysyk D.D., Mysyk R.D., Pavlov V.A., Chuprina N.G. Holographic phototermoplastic media based on donor-acceptor systems // Ukr. J. Phys.- 2004.- V.49, №12A.- P.A26.
38. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г. Особенности фотогенерации зарядов в аморфных молекулярных полупроводниках, допированных красителем Родамин 6Ж // Хим. физика.- 1998.- Т.17, №2.- С.88.
39. Mecher E., Gallego-Gomez F. Tillmann H., Horhold H.-H., Hummelen J.C., Meerholz K. Near-infrared sensitivity enhancement of photorefractive polymer composites by pre-illumination // Nature.- 2002.- V.418.- P.959.
40. Гришина А.Д., Шапиро Б.И., Перешивко Л.Я., Кривенко Т.В., Савельев В.В., Берендяев В.И., Rychwalski R.W., Ванников А.В. Фоторефрактивные композиты ИК-диапазона на основе полиимида и J-агрегатов цианинового красителя // Высокомол. Соединения. Серия А.- 2005.- Т.47, № 2.- С.285.
41. Tress W. (Ed.). Organic Solar cells: Theory, experiment and device simulation // Springer, 2014.
42. Bradec C., Scherf U., Dyakonov V. (Eds.) Organic photovoltaics: materials, device physics and manufacturing technologies // N. Y., Wiley-VCH, 2008.
43. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г., Студзинский С.Л., Чуприн Н.Г., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Аль-Кадими А.Д. Фотогенерация дырок и электронов в аморфных молекулярных полупроводниках // ФТТ.- 2004.- Т.46, №7.- С.1309.
44. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г., Кулинич А.В., Нейланд О.Я., Плотниеце М.В. Фотопроводящие органические материалы для ближней ИК-области излучения // Известия АН. Серия химическая.- 2004.- Т. 53, № 8.- С.1611.
45. Kuvshinsky N.G., Davidenko N.A., Reshetnyak V.V., Savransky L.I., Sheptun V.L. The influence of radical-anion electron density distribution on the dissociation efficiency of a bound electron-hole pair in carbazole-containing semiconductors // Chem. Phys. Lett.- 1990.- V.165.- P. 323.
46. Segura J.L., Martin N., Guldi D.M. Materials for organic solar cells: the C_{60}/pi-conjugated oligomer approach // Chem. Soc. Rev.- 2005.- V.34,

N1.- P.31.
47. Каманина Н.В. Фуллеренсодержащие диспергированные нематические жидкокристаллические структуры: динамические характеристики и процессы самоорганизации // УФН.- 2005.- Т.175, №4.- С.445.
48. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Кулинич А.В., Спицына Н.Г., Лобач А.С., Студзинский С.Л. Фоточувствительные композиты с электронной проводимостью в ближней ИК-области излучения // Химия высоких энергий.- 2006.- Т.40, N5.- С.381.
49. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Т.3. Нерелятивистская теория // М., Наука, 1983.
50. Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф., Жданов В.П. Туннелирование электрона в химии // Новосибирск, Наука, 1985.
51. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Костенко Л.И., Кувшинский Н.Г., Мысык Д.Д., Мысык Р.Д. Фотопроводимость полимерных композиций с высокой концентрацией органических красителей // ФТП.- 2004.- Т.38, № 5.- С.610.
52. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. В 2-х т. Т.2. Пер. с англ. // М., Мир, 1985.
53. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Заболотный М.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г., Студзинский С.Л. Фотогенерация дырок и электронов в аморфных молекулярных полупроводниках с нейтральными и ионными органическими красителями // Химия высоких энергий.- 2005.- Т.39, № 3.- С.195.
54. Кампар В.Э., Нейланд О.Я. Величины сродства к электрону нейтральных органических электроноакцепторов // Успехи химии.- 1977.- Т.46, №6.- С.945.
55. Мысык Д.Д., Перепичка И.Ф., Эджиня А.С., Нейланд О.Я. Элетроноакцепторы флуоренового ряда IV. Синтез и оценка по редокспотенциалам электроноакцепторных свойств нитрозамещенных 4-цианофлуоренов // Латвийский химический журнал.- 1991.- №6.- С.727.
56. Zhang G.P., Fu R.T., Sun X., Lee K.H., Park T.Y. Photoinduced charge transfer in excited C60 // J. Phys. Chem.- 1995.- V.99.- P.12301.
57. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников // Киев, Лыбидь, 1994.
58. Савельев И.В. Курс общей физики. Т.2. Электричество // М., Наука,

1973.
59. Котов Б.В., Берендяев В.И., Румянцев Б.М., Беспалов Б.П., Лунина Е.В., Василенко Н.А. Молекулярный дизайн высокочувствительных растворимых фотопроводящих полиимидов // Доклады Академии Наук. - 1999.- Т. 367, №1.- С.81.
60. Александрова Е.Л. Влияние фуллерена на фотогенерацию и перенос носителей заряда в трнфениламнн- содержащих полинмидах // ФТП.- 2002.- 36, №11.- С.1384.
61. Казакова Л. Л., Александрова Е. Л., Чернышев А. В. Эффективное управление фотоэлектрическими свойствами полиимидов, содержащих трифениламин // ФТП.- 2001.- Т.35, №6.- С.695.
62. Александрова Е. Л., Носова Г. И., Соловская Н. А., Ромашкова К. А., Лукьяшина В. А., Конозобко Е. В., Кудрявцев В.В. Светочувствительные полиимиды, содержащие в цепи замещенные дифенилметановые фрагменты // ФТП.- 2004.- Т.38, №6.- С.678.
63. Александрова Е. Л. Структурные закономерности фотоэффекта в полиимидных структурах, содержащих гетероциклические фрагменты // ФТП.- 2006.- 40, №11.- С.1388.
64. Borsenberger P. M., Weiss D. S. Photoreceptors for xerography // New York, Marcel Dekker, 1998.
65. Давиденко Н.А., Студзинский С.Л., Тонкопиева Л.С., Ищенко А.А., Спицына Н.Г., Лобач А.С. Фотопроводимость пленок ароматического полиимида с добавками ионных полиметиновых красителей // Теор. и эксп. химия.- 2007.- Т.43, №6.- С.354.
66. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Нейланд О.Я. Фотопроводимость композиций на основе полистирола в ближней ИК-области спектра // Теорет. и эксперим. химия.- 2003.- Т.39, №3.- С.147.
67. Studzinsky S. L., Davidenko N. A., Syromyatnikov V. G., Karapetyan A. N., Ishchenko A. A. Photoconducting polymeric compositions based on acrylonitrile copolymers doped with organic dyes // Mol. Cryst. Liq. Cryst.- 2007.- V.467. - P.275.
68. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела // М., Наука, 1978.
69. Аванесян В. Т., Баранова Е. П. Низкочастотные фотодиэлектрические процессы в поликристаллических слоях Pb3O4 // Письма в ЖТФ.- 2007.- Т.33, №10.- С.49.
70. Сканави Г.М. Физика диэлектриков (Область слабых полей) // М.-

Л., Гос. Изд-во технико-теоретической литературы, 1949.
71. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Эйдельнант М.П., Койков С.Н., Романовская О.С. Электрические свойства полимеров // Л., Химия, 1970.
72. Алешин А.Н., Александрова Е.Л., Щербаков И.П. Электрические и оптические свойства композитов на основе производных карбазола и частиц кремния // ФТТ.- 2008.- Т.50, № 5.- С.931.
73. Давиденко Н.А., Скрышевский В.А., Ищенко А.А., Карлаш А.Ю., Мокринская Е.В. Фотопроводимость пленок органического полимера с добавками наночастиц пористого кремния и ионных полиметиновых красителей // ФТП.- 2009.- Т.43, №5.- С.667.
74. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Pavlov V.A., Chuprina N.G., Kuranda N.N. Holographic recording in termoplastic medium with organic dyes of different polarity // Ferroelectrics. – 2007. - V.353. - P.100.
75. Давиденко Н.А, Кокозей В.Н., Ищенко А.А., Безнищенко А.А., Маханькова В.Г., Спицына Н.Г., Лобач А.С., Давиденко И.И., Попенака А.Н. Электро- и фотопроводимость полимерных композитов, содержащих гетерополиядерный Cu(II)/Mn(II) комплекс, в присутствии ионных полиметиновых красителей // ФТП.- 2007.- Т.41, №6.- С.654.
76. Давиденко Н.А., Гетьманчук Ю.П., Заболотный М.А., Заболотная Т.Г., Линец Л.П., Мокринская Е.В., Павлов В.А., Студзинский С.Л., Чуприна Н.Г. Светочувствительность голографических регистрирующих сред на основе пленок полимерных композиций с наночастицами CdS // Химия высоких энергий.- 2006.- Т.40, №6.- С.410.
77. Гетьманчук Ю.П., Давиденко И.И., Давиденко Н.А., Мокринская Е.В., Мысык Д.Д., Мысык Р.Д. Сенсибилизация фотопроводимости полимерных композиций с наночастицами Fe2O3 и CdS органическим соединением с внутримолекулярным переносом заряда // Теор. и эксп. химия.- 2004.- Т.40, №1.- С.7.
78. Хайрутдинов Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц // Успехи химии.- 1998.- 67, №2.- С.125.
79. Давиденко Н.А., Гетьманчук Ю.П., Ицковская И.Н., Мокринская Е.В., Павлов В.А., Чуприна Н.Г. Голографические регистрирующие среды на основе полимерных композиций с наночастицами Fe_2O_3, ZnO, CdS // Журн. прикл. спектроскопии.- 2005.- Т.72, №6.- С.815.

80. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии.- 2001.- Т.70, №4.- С.307.
81. Строюк А.Л., Кучмий С.Я., Гранчак В.М. Влияние наночастиц ZnO на поведение короткоживущих продуктов импульсного фотолиза флуоресцеина и его галогенпроизводных в изопропаноле // Теорет. и эксперим. химия.- 2002.- Т38, №3.- С.181.
82. Walters K. A., Gaal D. A., Hupp J. T. // J. Phys. Chem. B.- 2002.- V.106, №31.- P.5139.
83. Гетьманчук Ю.П., Давиденко И.И., Давиденко Н.А., Мокринская Е.В., Мысык Д.Д., Мысык Р.Д. Сенсибилизация фотопроводимости полимерных композиций с наночастицами Fe_2O_3 и CdS органическим соединением с внутримолекулярным переносом заряда // Теорет. и эксперим. химия.- 2004.- Т.40, №1.- С.7.
84. Mysyk D.D., Perepichka I.F., Perepichka D.F., Bryce M.R., Popov A.F., Goldenberg L.M., Moore A.J. Electron accepters of the fluorene series. 9. Derivatives of 9-(1,2-dithiol-3-ylidene)-, 9-(1,3-dithiol-2-ylidene)-, and 9-(1,3-selenathiol-2-ylidene)fluorenes: Synthesis, intramolecular charge transfer, and redox properties // J. Org. Chem. - 1999.- 64, №19.- P.6937.
85. Leland J.K., Bard A.J. Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs // J. Phys. Chem.- 1987.- V.91, №19.- P.5076.
86. Раевская А.Л., Строюк А.Л., Кучмий С.Я. Оптические свойства коллоидных наночастиц CdS, стабилизированных полифосфатом натрия, и их поведение при импульсном фотовозбуждении // Теорет. и эксперим. химия.- 2003.- Т.39, №3.- С.153.
87. Фрейманис Я.Ф. Органические соединения с внутримолекулярным переносом заряда // Рига, Зинатне, 1985.
88. Davidenko N., Kuvshinsky N., Kostenko L., Misik D. Spin-dependent effects in charge photogeneration mechanism in amorphous molecular semiconductors // Mol. Cryst. Liq. Cryst.- 1998.- V.324.- P.71.
89. Крюков А. И., Кучмий С. Я., Походенко В.Д. нергетика электронных процессов в полупроводниковых фотокаталитических системах // Теорет. и эксперим. химия.- 2000.- Т.36, №2.- С.69.
90. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т.2. // М, Мир, 1976.
91. Prozorov R., Yeshurun Y., Prozorov T., Gedanken A. Magnetic irreversibility and relaxation in assembly of ferromagnetic nanoparticles //

Phys. Rev. B.- 1999.- V.59, №10.- P.6959.
92. Stupakiewicz A., Maziewski A., Davidenko I., Zablotskii V. Light-induced magnetic anisotropy in Co-doped garnet films // Phys. Rev. B.- 2001.- V.64, №11.- P.064405.
93. Bellouard F., Clemente-Leon M., Coronado E., Galan-Mascaros J.-R., Gimenez-Saiz C., Gomez-Garcıa C.J., Woike T. Bimetallic cyanide-bridged complexes based on the photochromic nitroprusside anion and paramagnetic metal complexes // Polyhedron.- 2001.- V.20.- P.1615.
94. Fardis M., Christides C., Diamantopoulos G., PsycharisV., Raptopoulou C., Tangoulis V., Papavassiliou G. Magnetic critical behavior in the [Cu(1−hydroxybenzotriazolate)2(MeOH)]n molecule-based random-field magnet // Phys. Rev. B.- 2003.- V.68.- P.184415.
95. Давиденко И.И., Давиденко Н.А., Савченко И.А. Электро- и фотопроводимость полимерных пленок на основе 7-октен-2,4-дионата кобальта // Теорет. и эксперим. химия.- 2004.- Т.40, №2.- С.100.
96. Nasu K. Photoinduced Phase Transitions // New Jersey - London - Singapore - Beijing - Shanghai - Hong Kong - Taipei - Chennai, World Scientific Publishing, 2004.
97. Li L., Niu S.-Y., Jin J., Meng Q., Chi Y.-X., Xing Y.-H., Zhang G.-N. A series of M–M′ heterometallic coordination polymers: syntheses, structures and surface photoelectric properties (M=Ni/Co, M′=Cd/Zn) // J. Solid State Chem.- 2010.- V.184.- P.1279.
98. Кессель А.Р., Ермаков В.Л. Виртуальные кубиты – многоуровневасть вместо многочастичности // ЖЭТФ.- 2000.- Т.117, №3.- С.517.
99. Давиденко Н.А., Савченко И.А., Давиденко И.И., Попенака А.Н., Шумелюк А.Н., Бедарев В.А. Запись голограмм и электрооптический эффект в полимерах и поликомплексах производных азобензола с кобальтом // ЖТФ.- 2007.- Т.77, №4.- С.60.
100. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Savchenko I.A., Popenaka A.N., Baath L.B. Electro-optical effect in films of azobenzene polycomplexes with cobalt // J. Appl. Phys.- 2008.- V.103, N 9.- P.094223.
101. Давиденко Н.А., Никитина В.Н., Дехтяренко С.В., Нестерова О.В., Кокозей В.Н. Особенности температурных характеристик электро- и фотопроводимости полимерных композитов, содержащих гетерометаллические Cu(II)/Cr(III)-комплексы // ФТТ.- 2009.- Т.51, №2.- С.397.

102. Врещ О.В., Давиденко Н.А., Дехтяренко С.В., Ищенко А.А., Кокозей В.Н., Козинец А.В., Скрышевский В.А., Третяк О.В. Сенсибилизация фотопроводимости полимерных композитов на основе гетерометаллических Cu/Fe комплексов мероцианиновым красителем // Химия высоких энергий.- 2009.- Т.43, №2.- С.177.
103. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Козинец А.В., Костенко Л.И., Курдюкова И.В., Мокринская Е.В., Студзинский С.Л., Чуприна Н.Г. Сенсибилизация фотопроводимости ферроценсодержащего олигомера скварилиевым и мероцианиновым красителями // Журнал прикладной спектроскопии.- 2011.- Т.48, №1.- С.145.
104. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Ищенко А.А., Студзинский С.Л., Костенко Л.И., Мокринская Е.В. Фотопроводимость окрашенных пленок олеата и октаноата кобальта (II) // Журнал прикладной спектроскопии.- 2012.- Т.79, №5.- С.820.
105. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Skryshevsky V.A., Studzinsky S.L., Mokrinskaya E.V. Photoconductivity of polymeric composites doped with porous silicon nanoparticles and additions of ionic polymethine dyes of different types // Mol. Cryst. Liq. Cryst.- 2011.- V.536.- P.93/[325].
106. Прохоров А.М. Физическая энциклопедия // М., Советская энциклопедия,т. 2, 1990.
107. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений // М., Высшая школа, 1990.
108. Коваленко В.Ф., Нагаев Э.Л. Фотоиндуцированный магнетизм // УФН.- 1986.- Т.148, №4.- С.561.
109. Atoneche F., Kalashnikova A.M., Kimel A.V., Stupakiewicz A., Maziewski A., Kirilyuk A., Rasing Th. Large ultrafast photoinduced magnetic anisotropy in a cobalt-substituted yttrium iron garnet // Phys. Rev. B.- 2010.- V.81.- P.214440.
110. Kamachi M.J. Magnetic polymers // Macromol. Science.- 2002.- V.C42, N 4.- P.541.
111. Ashimoto K., Ichiohkoshi D. In “Metal-Organic and Organic Molecular Magnets, Edited by P.Day, A.E.Underhill” // Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 1999.
112. Stepnicka P. Ferrocenes: ligands, materials and biomolecules // Prague, Willey, 2008.
113. Tongi A., Hayashi T.. Ferrocenes // N.Y., VCH Publishers, 1995.

114. Tzolov M., Cyr P.W., Sargent E.H., Manners I. Nanoscopic electric potential probing: influence of probe-sample interface on spatial resolution // J. Chem. Phys.- 2004.- V.120, N4.- P.1990.
115. Александрова Е.Л. Светочувствительные полимерные полупроводники // ФТП.- 2004.- V.38, N10.- P.1153.
116. Давиденко Н.А., Кокозей В.Н., Шевченко Д.В., Давиденко И.И. Фотопроводимость в видимой области спектра систем поли-N-эпоксипропилкарбазол – гетерометаллические комплексы // Теорет. и эксперим. химия.- 2004.- Т.40, №1.- С.34.
117. Davidenko N., Kokozay V., Shevchenko D. Photoconductivity of poly-N-epoxypropylcarazole with hetero metallic complexes of magnetic ions // Phys. Stat. Sol. C.- 2004.- N12.- P.3423.
118. Давиденко Н.А., Кокозей В.Н., Давиденко И.И., Нестерова О.В., Студзинский С.Л., Спицына Н.Г., Лобач А.С. Электро- и фотопроводимость пленочных материалов на основе гетерополиядерных Cu/Cd-комплексов и органических полимеров // Теор. и эксп. химия.- 2006.- Т.42, №2.- С.107.
119. Роуз А. Основы теории фотопроводимости // М., Мир, 1963.
120. Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков // М., Высшая школа, 1977.
121. Курбанов М.А., Сулейманов Г.З., Сафаров Н.А., Гочуева А.Ф., Оруджев И.Н., Мамедова З.М. Эффект фотогашения электропроводности в композитах полимер-ферроцен // ФТП.- 2011.- Т.45, №4.- С.510.
122. Антонов А.В., Алешкин В.Я., Гавриленко В.И., Красильник З.Ф., Новиков А.В., Ускова Е.А., Шалеев М.В. Отрицательная фотопроводимость в среднем ИК-диапазоне селективно легированных гетероструктур SiGe / Si:B с двумерным дырочным газом // ФТТ.- 2005.- Т.47, №1.- С.47.
123. Johnson L., Levinstein H. Infrared properties of gold in germanium // Phys. Rev. B.- 1960.- V.117, N78.- P.1191.
124. Liao M., Koide Y., Alvarez J., Imura M., Kleider J.-P. Persistent positive and transient absolute negative photoconductivity observed in diamond photodetectors // Phys. Rev. B.- 2008.- V.78.- P.045112.
125. Wei P.-C., Chattopadhyay S., Yang M.-D., Tong S.-C., Shen J.-L., Lu C.-Y., Shih H.-C., Chen L.-C., Chen K.-H. Room-temperature negative photoconductivity in degenerate InN thin films with a supergap

excitation // Phys. Rev. B.- 2010.- V.81.- P.045306.
126. Новиков С.В., Ванников А.В. Влияние электрического поля на подвижность зарядов в полимерах // Хим. физика.- 1991.- Т.10.- С.1692.
127. Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Костенко Л.И., Мокринская Е.В., Студзинский С.Л., Тонкопиева Л.С., Чуприна Н.Г. Отрицательная фотопроводимость пленок ферроценилсодержащего олигомера с мероцианиновым красителем // Химия высоких энергий.- 2011.- Т.45, №3.- С.271.
128. Аванесян В.Т., Баранова Е.П. Фотодиэлектрический эффект в поликристаллических слоях Pb_3O_4 // ФТТ.- 2007.- Т.49, № 10.- С.1760.
129. Аванесян В.Т., Пучков М.Ю. Фотодиэлектрический эффект в тонкопленочных структурах металлополимера поли[NiSalen] // ФТТ.- 2009.- Т.51, № 10.- С.2052.
130. Norman S.A. (Ed.). Photochemistry and Photophysics of Polymeric Materials // Wiley, 2010.
131. Hains A.W., Liang Z., Woodhouse M.A., Gregg B.A. Molecular semiconductors in organic photovoltaic cells // J. Chem. Rev.- 2010.- V.110.- P.6689.
132. Konrad M. Photovoltaics. Fundamentals, technology and practice // Wiley, 2014.
133. Давиденко Н.А, Ищенко А.А., Коротченков О.А., Мокринская Е.В., Подолян А.А., Студзинский С.Л., Тонкопиева Л.С. Фотоэлектрические свойства пленочных гетероструктур на основе поли-N-эпоксипропилкарбазола и мероцианинового красителя // Письма в ЖТФ.- 2012.- Т.38, №20.- С.30.
134. Давиденко Н.А, Давиденко И.И., Студзинский С.Л., Костенко Л.И., Ищенко А.А., Мокринская Е.В., Тонкопиева Л.С. Особенности фотовольтаических свойств фотополупроводниковых пленочных композитов на основе ферроценил- и карбазолилсодержащего олигомера с добавками мероцианинового красителя // Химия высоких энергий, 2015.- Т. 49, № 6.- С.1.
135. Blythe, T., Bloor, D. Electrical properties of polymers // Cambridge, UK, CUP, 2005.
136. Несмеянов А.Н. Ферроцен и родственные соединения // М., Наука, 1982.

137. Адирович Э.И. и др. Фотоэлектрические явления в полупроводниках и оптоэлектроника // Ташкент, Фан, 1972.
138. Набиев Г.А. Теория АФН-эффекта с демберовским механизмом в полупроводниковых пленках // Физическая инженерия поверхности.- 2008. - Т.6, №1-2.- С.51.
139. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках // М., Физматгиз, 1963.
140. Набиев Г.А. Определение механизмов генерации фотонапряжения в полупроводниковых пленках с помощью спектральных зависимостей коэффициента поглощения и фотонапряжения // ФТП.- 2009.- Т.43, №7.- С.924.
141. Непорент Б.С. (отв. ред.) - Элементарные фотопроцессы в молекулах // М.-Л., Наука, 1966.
142. Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е. Химия мономеров на основе карбазола // Новосибирск, Наука, Сиб. изд. фирма, 1995.
143. P. Stepnicka (Ed.). Ferrocenes: ligands, materials and biomolecules // Wiley, 2008.
144. Bube R.H. Photoconductivity of solids // N.-Y. - London, USA, John Wiley & Sons, 1960.
145. Brutting, W. (Ed.) Physics of organic semiconductors // Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
146. Huang C., Wang N., Li Y., Li C., Li J., Liu H., Zhu D. New class of conjugated polymers having porphyrin, poly(p-phenylenevinylene), and fullerene units for efficient electron transfer // Macromolecules.- 2006.- V.39.- P.5319.
147. Braun D., Heeger A.J. Visible light emission from semiconducting polymer diodes // Appl. Phys. Lett.- 1991.- V.58.- P.1982.
148. Yu G., Zhang C., Heeger A.J. Dual-function semiconducting polymer devices: light-emiting and photodetecting diodes // Appl. Phys. Lett.- 1994.- V.64, N12.- P.1540.
149. Sariciftci N.S., Braun D., Zhang C., Srdanov V.I., Heeger A.J., Stucky G., Wudl F. Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: diodes, photodiodes, and photovoltaic cells // Appl. Phys. Lett.- 1993.- V.62, N6.- P.585.
150. Yenger N.A., Harrison B., Duran R.S., Schanze K.S., Reynolds J.R. Morphology evolution in nanoscale light-emitting domains in MEH-PPV/PMMA blends // Macromolecules.- 2003.- V.36, N24.- P.8978.

151. Мальцев Е.И., Брусенцева М.А., Румянцева В.Д., Лысенко Д.А., Берендяев В.И., Миронов А.Ф., Новиков С.В., Ванников А.В. Электрофосфоресценция ароматических полиимидов, допированных Pt-порфиринами // Высокомолекулярные соединения.- 2006.- Т.48, №2.- С.254.
152. Marletta A., Goncalves V., Balogh T.D. Photoluminescence of MEH-PPV/PS blends // Brazilian Journal of Physics.- 2004.- V.34, N2B.- P.697.
153. Kumar A., Bhatnagar P.K., Mathur P.C., Tada K., Onoda M. Improved electrical and optical properties of MEH-PPV light emitting diodes using Ba buffer layer and porphyrin // Appl. Surface Sciense.- 2006.- V.252.- P.3953.
154. Amorima C.A., Cavallarib M.R., Santosb G., Fonsecab F.J., Andradec A.M., Mergulhaoa S. Determination of carrier mobility in MEH-PPV thin-films by stationary and transient current techniques // J. Non-Crystalline Solids.- 2012.- V.358, N3.- P.484.
155. Бучаченко А.Л. Нанохимия - прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии.- 2003.- Т.72, №5, С.419.
156. Бучаченко А.Л., Бердинский В.Л. Спиновый катализ — новый тип катализа в химии // Успехи химии.- 2004.- Т.73, №11.- С.1123.
157. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г. Влияние электрического поля на диссоциацию электронно-дырочных пар, взаимодействующих с триплетными экситонами в аморфных молекулярных полупроводниках // ФТТ.- 1997.- Т.39, №6.- С.1020.
158. Алешин А.Н., Александрова Е.Л. Эффекты переключения и памяти, обусловленные прыжковым механизмом переноса носителей заряда в композитных пленках на основе проводящих полимеров и неорганических наночастиц // ФТТ.- 2008.- Т.50, №10.- С.1895.
159. Давиденко Н.А., Спицына Н.Г., Лобач А.С., Бреусова М.О., Томилова Л.Г., Якущенко И.К. Электро- и фотопроводимость пленок композитов на основе поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фенилен-винилена] с добавками октабутилфталоцианина цинка и C_{60} // Теор. и эксп. химия.- 2006.- Т.42, №5.- С.271.

ПОСЛЕСЛОВИЕ

Представленные в настоящей монографии результаты исследований фоточувствительных полимерных композитов, конечно, не в полной мере отражают все разнообразие их свойств и возможности практического применения, но могут быть полезными для понимания современных тенденций. Дальнейший прогресс будет определяться возможностью перехода к структурам, в которых микро- и наноразмеры структурных единиц, отвечающих за поглощение света и/или его преобразование в неравновесные носители информации (электроны, диполи, магнитные центры), будут иметь размеры атомов. Однако при этом всегда будут востребованы опыт исследования и развитые фундаментальные представления о фотофизических и фотохимических процессах в неупорядоченных органических полупроводниках, т. к. в любом случае приходится оперировать такими явлениями и положениями, как свет, туннелирование, принципы термодинамики и квантовой теории. Очевидно, что создание новых устройств с массовым производством должно быть основано на имеющихся развитых технологиях и ресурсах. Это прослеживается на примере электролюминесцентных дисплеев в сравнении с фотоэлектрическими преобразователями солнечной энергии на основе органических полупроводниковых композитов. Фотофизические процессы и используемые материалы в них подобны, но последние пока не имеют особо широкого коммерческого предложения, хотя достигнутые значения к.п.д. в них вполне удовлетворительны. По-видимому, сдерживающим фактором есть хорошо развитые технологии микроэлектроники для создания элементов и затруднения в создании больших площадей тонкопленочных структур с высокой степенью чистоты пленочных композитов. Это еще раз подтверждает необходимость тесного сотрудничества химиков, физиков и технологов. Именно такое сотрудничество позволило создать материалы и описать их свойства на примерах, рассмотренных в монографии.

Таким образом, научное направление «Фотоника полупроводниковых композитов» является существенным элементом в комплексе фундаментальных и прикладных задач, направленных на создание все новых и новых сред для информационных технологий. Авторы испытывают удовлетворение, что вместе с коллегами смогли внести свою, хоть и малую, но достойную частицу в общий объем знаний о процессах в информационных средах на основе пленок полимерных композитов. Мы будем признательны за пожелания, критику и замечания по монографии всем Читателям.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 3

Глава 1. *Определение и регистрация информации, предельные возможности* 6
1.1. Определение информации 6
1.2. Регистрация информации 13
1.3. Предельные возможности 18

Глава 2. *Современные тенденции развития информационный технологий* 24
2.1. Миниатюризация 24
2.2. Наноструктуры и нанотехнологии 34
2.3. Молекулярная электроника 42

Глава 3. *Фотопроводящие полимерные композиты* 59
3.1. Модель фотопроводящего пленочного полимерного композита 59
3.2. Электронный транспорт 63
3.3. Фотогенерация носителей заряда 65

Глава 4. *Голографические регистрирующие среды* 91
4.1. Информационные среды на основе электронодонорных олигомеров 91
4.2. Влияние формы макромолекулы олигомера на дифракционную эффективность голографических регистрирующих сред 105
4.3. Влияние молекулярной массы карбазолилсодержащих соолигомеров и заместителей брома в их структуре на дифракционную эффетивность голографических регистрирующих сред 111
4.4. Сенсибилизация светочувствительности фототермопластических голографических регистрирующих сред моно- и дифталоцианинами металлов (Zn, Dy) в присутствии Pr_2O_3 116
4.5. Голографические регистрирующие среды на основе пленок полимерных композитов с наночастицами CdS 124
4.6. Практическое применение фототермопластических голографических сред 128
4.6.1. Применение голографических регистрирующих сред с пленками полимерных композитов в малогабаритной голографической установке 128
4.6.2. Применение голографических регистрирующих сред с пленками полимерных композитов в малогабаритном голографическом интерферометре 137

Глава 5. *Среды для поляризационно чувствительных дифракционных решеток и поляризационной голографии* 149
5.1. Среда для поляризационно чувствительных дифракционных решеток 149
5.2. Среда для поляризационной голографии 155

Глава 6. *Среды для электрооптических модуляторов* 169
6.1. Деполяризация света в слоях $SnO_2 : In_2O_3$ 169
6.2. Оптические, электро- и фотофизические свойства пленок поликомплексов

производных азобензола 174
6.3. Электрооптические свойства полимерных систем типа «гость-хозяин» с добавками азокрасителей на основе 8-оксихинолина и их комплексов с кобальтом 187
6.4. Влияние агрегации хромофоров на электрооптические свойства пленок азополимера и металлокомплекса на его основе 195
6.5. Электрооптические свойства пленочных полимерных композитов с бисазокрасителями и металлокомплексами на их основе 200
6.6. Электрооптические и фотодиэлектрические свойства пленок метакриловых азополимеров 204
6.7. Сенсибилизация электрооптического эффекта мероцианиновым красителем в полимерах производных азобензола 208
6.8. Влияние температуры на электрооптические свойства пленок азополимеров и металлокомплексов на их основе 213
6.9. Электрооптические свойства пленочных полимерных композитов, содержащих гетерометаллические комплексы 216

Глава 7. *Среды для фотовольтаических преобразователей* 232
7.1. Оптические, электро- и фотофизические свойства пленок мероцианинового красителя, напыленного на слой золота 232
7.2. Фотовольтаические свойств пленок композита поливинилового спирта и ксантенового красителя 236
7.3. Влияние концентрации анионного полиметинового красителя на фотоабсорбцию, фотолюминесценцию и фотопроводимость пленок поли-N-эпоксипроилкарбазола 243
7.4. Фоточувствительные композиты с электронной проводимостью. 250
7.5. Фотопроводимость пленок ароматического полиимида с добавками органических красителей 257
7.6. Фотопроводимость пленок органического полимера с добавками наночастиц пористого кремния и органических красителей 261
7.7. Сенсибилизация фотопроводимости полимерных композиций с наночастицами Fe_2O_3 и CdS органическим соединением с внутримолекулярным переносом заряда 266
7.8. Особенности фотопроводимости окрашенных пленок олеата и октаноата кобальта (II) 272
7.9. Отрицательная фотопроводимость пленок ферроценсодержащего олигомера с органическим красителем 278
7.10. Особенности фотовольтаических свойств пленочных композитов на основе ферроценил- и карбазолилсодержащего олигомеров 285
7.11. Фотопроводящие и фотодиэлектрические свойства гетероструктур из пленок поли-N-эпоксипропилкарбазола и поли [2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фенилен-винилена] с добавкой октабутилфталоцианина цинка 294

Послесловие 317

Наукове видання

Давиденко Микола Олександрович
Давиденко Ірина Іванівна

ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ ДЛЯ ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Монографія

Друкується за авторською редакцією

Формат 60x84 1/16. Ум. друк. арк. 18,6. Наклад 100. Зам. № 216-7908.
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний. Друк офсетний.
Підписано до друку 18.10.16

Видавець і виготовлювач
Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет",
б-р Т. Шевченка, 14, м. Київ, 01601
☎ (38044) 239 32 22; (38044) 239 31 72; тел./факс (38044) 239 31 28
e-mail:vpc@univ.kiev.ua
http: vpc.univ.kiev.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1103 від 31.10.02