

1. Научный подход к выбору веществ для полимерных композитов в информационных средах.

Пленки фотопроводящих полимерных композитов (ППК) применяются для записи (электрография, голография), отображения (электролюминесцентные излучатели и дисплеи), передачи информации (среды с фоторефрактивными, электро- и магнитооптическими свойствами), фотоэлектрического преобразования солнечной энергии (солнечная энергетика). В общем случае ППК представляют собой истинный раствор молекул трех типов веществ в нейтральном пленкообразующем связующем, а именно: молекул с акцепторными свойствами, молекул с донорными свойствами и молекул, ответственных за поглощения или излучение света и внутренний фотоэффект. Механизм фотогенерации носителей заряда в ППК состоит из двух стадий. На первой стадии в результате поглощения кванта света в молекуле, названной центром фотогенерации, она переходит из основного состояния в возбужденное. Из возбужденной молекулы центра фотогенерации носители заряда переходят на акцепторные и/или донорные молекулы, образующие энергетические зоны транспорта. При этом образуется кулоновски связанная электронно-дырочная пара (ЭДП). На второй стадии фотогенерации под влиянием внешнего электрического поля и температуры носители заряда в ЭДП расходятся посредством прыжков по молекулам соответствующих энергетических зон транспорта, создавая тем самым ток фотопроводимости.

Возбужденное состояние молекулы центра фотогенерации характеризуется незаполненными граничными орбиталями, а именно наличием по одному электрону на верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО). Образование ЭДП происходит в результате межмолекулярных электронных переходов: электрон может перейти с НВМО возбужденного центра фотогенерации на НВМО молекулы акцептора, а на незаполненную ВЗМО центра фотогенерации может перейти электрон с валентной орбитали молекулы донора. Если молекулы донора имеют потенциал ионизации I_{gd} (ему пропорциональна энергия ВЗМО), а молекулы акцептора имеют энергию сродства к электрону A_{ea} (ей пропорциональна энергия НВМО), то молекулы центров фотогенерации подбирают таким образом, чтобы выполнялись условия $|I_{gc}| > |I_{gd}|$, $|A_{ec}| < |A_{ea}|$, где I_{gc} и A_{ec} - соответственно потенциал ионизации и энергия сродства к электрону молекулы центра фотогенерации. При выполнении этих условий образуется ЭДП. Если ЭДП образовалась из электронейтральной или биполярной (внутриионной) молекулы центра фотогенерации, то она может состоять: 1) из катион-радикала донора и анион-радикала центра фотогенерации, 2) из катион-радикала центра фотогенерации и анион-радикала акцептора, 3) из катион-радикала донора и анион-радикала акцептора

Носителями с отрицательным электрическим зарядом являются неспаренные электроны на НВМО акцепторных молекул, образующих зону транспорта электронов. Носителями с положительным электрическим зарядом являются вакансии одного из двух электронов на ВЗМО донорных молекул, образующих зону транспорта дырок. Перенос дырки есть не что иное, как межмолекулярный переход электрона с полностью заполненной ВЗМО молекулы на молекулу с частично (наполовину) заполненной ВЗМО.

В качестве пленкообразующей основы обычно используются полимеры или олигомеры. Молекулы других веществ из состава ППК либо растворены в пленкообразующей основе, либо соединены химической связью со структурными единицами полимеров или олигомеров. Выбор веществ при создании образцов ППК с наперед заданными свойствами представляет собой научно-техническую задачу, которая решается путем проведения фундаментальных исследований электро- и фотофизических свойств. Особое место отводится выбору центров фотогенерации (или рекомбинации). В

связи с этим представляется целесообразным и актуальным проведение систематических исследований особенностей фотопроводимости ППК с красителями различного электронного строения с целью определения основных фотополупроводниковых свойств и их зависимостей, а также разработать пути целенаправленного создания новых веществ.

Были сформулированы основные требования к фотоэлектрическим свойствам ППК для указанных применений.

В информационных средах для электрографии и голографии ППК должны обладать:

- высоким электрическим сопротивлением, чтобы во время зарядки свободной поверхности в коронном разряде быстро накопить большой поверхностный электрический заряд для последующего формирования скрытого изображения (рабочие значения напряженности электрического поля в пленке должны быть не менее 10^8 В/м);

- значительной фотопроводимостью в видимой и ближней ИК области спектра для обеспечения достаточной светочувствительности при образовании скрытого изображения;

- сохранять записанную информацию без ее искажения до следующего режима записи;

- быстрым нивелированием влияния предыдущего экспонирования при восстановлении начального состояния пленки композита для следующего режима записи.

Кроме того, для фотопластического способа регистрации запоминающие среды должны быть термопластическими и иметь невысокие значения вязкости при температурах проявления скрытого изображения для уменьшения механического сопротивления процессу деформирования пленки ППК при преобразовании скрытого изображения в геометрический рельеф поверхности. При использовании регистрирующих сред в системах с монохроматическими источниками света (например для голографической интерферометрии) максимальная фотопроводимость должна быть на длине волны света используемого источника (лазера) и отсутствовать на других длинах волн для устранения влияния паразитных засветок, понижающих фоточувствительность и отношение сигнал/шум.

Такой совокупности требований могут удовлетворять ППК с низкой собственной ионной и электронной электропроводностью, высокой подвижностью неравновесных электронов и дырок, высоким квантовым выходом фотогенерации ЭДП и свободных носителей тока, минимальной возможностью рекомбинации и захвата носителей на ловушки. Эти требования могут быть удовлетворены путем уменьшения расстояния между молекулами, увеличения размеров граничных электронных орбиталей, нивелирования влияния стерических факторов на межмолекулярные электронные переходы.

Для фотоэлектрических преобразователей ППК должны обладать:

- высоким коэффициентом поглощения в широком спектральном диапазоне, включая ближнюю ИК область, для эффективного преобразования солнечного света в энергию носителей заряда, рождающихся при поглощении света в объеме пленки идвигающихся к собирающим электрическим контактам;

- низкой электропроводностью для избежания шунтирования тока носителей фотопроводимости;

- отсутствием возможности накопления носители заряда в объеме и на контактах.

Эти требования подобны тем, которые предъявляются к ППК для электрографии и голографии. Отличие состоит в том, что смягчены требования к оптической однородности пленок из-за отпавшей необходимости регистрации модулированного светового излучения, расширена спектральная область светочувствительности в ближнем ИК диапазоне света, усилено требование выбора электрических контактов из-за неприменимости внешнего электрического поля и для создания высокой разности потенциалов между контактами с разной работой выхода. Поэтому пути разработки сред на основе ППК для фотоэлектрических преобразователей и электрографии оказываются подобными.

Среды на основе ППК для электролюминесцирующих устройств должны обладать:

- эффективной инжекцией носителей заряда из электрических контактов при приложении внешнего электрического поля;
- большой подвижностью инжектированных носителей заряда;
- высокой эффективностью преобразования энергии неравновесных носителей заряда, движущихся во внешнем электрическом поле в излучение света;
- монохроматичным излучением рекомбинационной люминесценции или наоборот широким спектральным диапазоном излучаемого света;
- стабильными характеристиками как во время действия приложенного к контактам электрического напряжения, так и при длительном хранении.

Такие информационные среды должны характеризоваться высокой подвижностью электронов и дырок, иметь достаточно высокую концентрацию центров рекомбинации, в которых рекомбинация носителей заряда является либо излучательной, либо приведет к переносу выделенной энергии на излучающие центры. Кроме того, должно быть сведено к минимуму наличие ловушек для неравновесных носителей заряда, так как ловушки будут оказывать пагубное воздействие на фотоэлектрические характеристики рассматриваемых материалов.

Для фоторефрактивных сред являются важными свойства ППК:

- оптическая однородность;
- высокие значения коэффициентов поглощения света на длинах волн, соответствующих возбуждению фоторефрактивного эффекта;
- устойчивость оптических характеристики в процессе многократного использования.

В отличие от фотохромных материалов в пленках ППК для фоторефрактивных сред первичным является акт фотогенерации носителей заряда из центра фотогенерации, и захват хотя бы одного носителя из ЭДП в центре, который из-за изменения своего зарядового состояния преобразует свою же электронную структуру.

Для электро- и магнитооптических модуляторов ППК должны характеризоваться чувствительностью оптических характеристик к воздействию внешнего электрического и/или магнитного поля, а также проявлять эффект фотоиндуцированной оптической анизотропии.

Для магнитооптического применения ППК должны изменять свои магнитные характеристики под воздействием света. Механизм такого изменения магнитных свойств заключается в электрической перезарядке магнитных ионов, входящих в состав компонент ППК.

Таким образом, для рассматриваемых применений пленок ППК в оптических информационных средах фотоэлектрические свойства определяются общими для них электронными процессами: транспорт, фотогенерация, рекомбинация и захват носителей

заряда. Выбор компонент композиций и создание новых для оптимизации упомянутых свойств должны быть ориентированы с учетом особенностей этих процессов.

Публикации.

1. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. *Физика аморфных молекулярных полупроводников*. Киев: Лыбидь, 1994, 176 с.
2. Давиденко Н.А., Иценко А.А., Кувшинский Н.Г. *Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей*. Киев: Наукова думка, 2005, 296 с.
3. Давиденко Н.А., Иценко А.А. *Электролюминесценция окрашенных пленок поли-N-эпоксипропилкарбазола*. // *Теорет. и эксперим. химия*. 2002, т.38, №1, с.27-31.