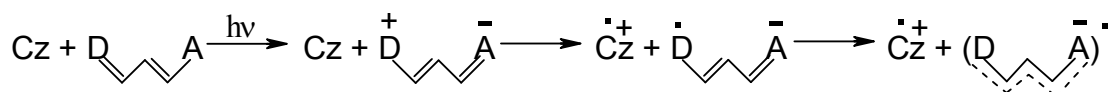
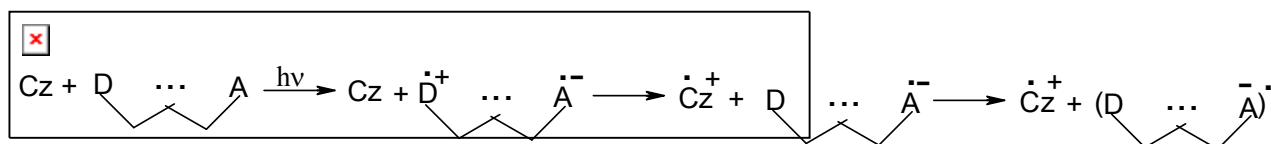
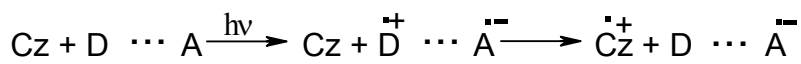


#### 4. Фотогенерация носителей заряда в пленках полимерных композитов с центрами фотогенерации различного строения.

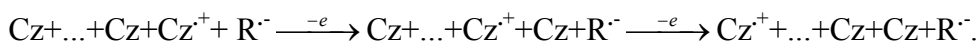
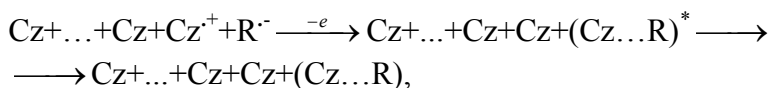
Выбор веществ, молекулы которых способны быть центрами фотогенерации в пленках ППК, определяется техническим применением сред на их основе. Для электрографии и фототермопластического способа записи голограмм, до сих пор используются ППК, в которых поглощение света происходит в центрах на основе КПЗ. Однако был проведен сравнительный анализ информационных характеристик таких ППК, содержащих в качестве центров фотогенерации КПЗ и СВПЗ, в которых донорный фрагмент карбазол (Cz) ковалентно связан изолирующим полиметиленовым мостиком с акцепторным фрагментом молекулы СВПЗ, и красители, в которых донорный фрагмент D и акцепторный фрагмент A сопряжены между собой. Установлено, что соединения, в которых перенос заряда от донора к акцептору осуществляется внутримолекулярно по системе  $\pi$ -связей, более предпочтительны в качестве центров фотогенерации, чем внутри- и межмолекулярными КПЗ. Значительная интенсивность и селективность оптического поглощения в видимом диапазоне спектра обеспечивает высокую фоточувствительность и не требует специальных мер защиты среды от внешней засветки, а фотофизические свойства не зависят от условий приготовления пленок. В таких регистрирующих средах скрытое электростатическое изображение формируется во время экспонирования даже без предварительной зарядки в коронном разряде.

Для интерпретации обнаруженных отличий КПЗ и красителей проанализируем механизм фотогенерации носителей заряда в исследуемых МК с помощью схем:



Поглощение кванта  $h\nu$  как в межмолекулярных, так и внутримолекулярных КПЗ приводит к переносу электрона через пространство от D к A, что вызывает образование соответственно катион-радикала  $D^+$  (электронная вакансия - дырка) и анион-радикала  $A^-$  соответственно на донорной и акцепторной молекулах или их фрагментах. У красителей при поглощении света происходит смещение  $\pi$ -электронной плотности по системе сопряженных связей от фрагмента D к A, приводящее к возникновению частичного положительного и отрицательного зарядов соответственно на первом и последнем фрагментах. Поэтому в возбужденном состоянии красители имеют биполярное строение, в обобщенном виде обозначенные как  $(D^+ \cdots A^-)$ . Фотогенерация дырки ( $Cz^+$ ) происходит в результате перехода валентного электрона из карбазольного фрагмента ПЭПК на донорную часть центра фотогенерации. При этом упомянутый центр образует анион-радикалы во всех рассмотренных случаях. В общем виде обозначим его через  $R^-$ . Противоположно заряженные ион-радикалы образуют ЭДП ( $Cz^+ \cdots R^-$ ). На второй стадии фотогенерации дырка либо рекомбинирует с электроном в этом же центре фотогенерации,

в котором она родилась (геминальная рекомбинация), либо удаляется от электрона посредством переходов между соседними Cz (диссоциация ЭДП):



Во внешнем электрическом поле ЭДП разделяется на свободные носители заряда (катион- и анион-радикалы), которые и создают ток фотопроводимости. Схема диссоциации ЭДП одинакова для всех типов центров фотогенерации, так как переходы электрона осуществляются между Cz и Cz<sup>+</sup>, входящих в структуру ПЭПК. В схеме рекомбинации надо учитывать, что в случае межмолекулярных и внутримолекулярных КПЗ электронный переход осуществляется в пределах одинакового структурного фрагмента карбазола, а именно - от донора Cz, входящий в состава центра фотогенерации к акцептору Cz<sup>+</sup> молекулы ПЭПК. Энергетический барьер для таких электронных переходов минимальный. Поэтому скорость рекомбинации высокая, а время жизни ЭДП короткое. Для красителей рекомбинация также проходит по такой же схеме. Однако, в отличие от предыдущего случая, электрон переходит с донорного фрагмента анион-радикалов (D-A)<sup>-</sup>, имеющего иное химическое строение, чем карбазол, на катион-радикал Cz<sup>+</sup> молекул ПЭПК. В этом случае энергетический барьер и время жизни ЭДП для электронных переходов должны быть большими по сравнению с предыдущим случаем. Последнее является причиной накопления долгоживущих ЭДП.

Вероятность перехода электрона с Cz на возбужденную молекулу центра фотогенерации возрастает по мере увеличения вклада биполярной структуры (D<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>) в возбужденном состоянии. В свою очередь это зависит от электронодонорной и электроноакцепторной способности D и A. На примере мероцианиновых красителей установлено, что фотопроводимость пленок ПЭПК увеличивается при увеличении сольватохромии молекул красителей. При поглощении кванта света hν в молекуле красителя происходит перераспределение электронной плотности. Мероцианин становится более реакционно способным, могущим захватить электрон с молекулы ПЭПК с образованием ЭДП. ЭДП образуется в результате перехода электрона с ВЗМО Cz на вакантную ВЗМО возбужденного мероцианина с положительной (D<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>)<sup>\*</sup> или отрицательной (D-A)<sup>\*</sup> сольватохромией. Поэтому, можно предположить, что за счет электростатического притяжения электрона от Cz к положительно заряженному фрагменту D<sup>+</sup> мероцианина с положительной сольватохромией вероятность образования Cz<sup>+</sup> больше, чем с участием мероцианина с отрицательной сольватохромией. Поскольку Cz<sup>+</sup> соответствует дырочному типу носителя заряда и в пленках ПЭПК эти носители подвижны и создают ток фотопроводимости, то при увеличении вероятности образования Cz<sup>+</sup> фотопроводимость возрастает.

Установлено, что важнейшими условиями для фотогенерации ЭДП в пленках МК с дырочным типом проводимости и с красителями является, не только локализация положительного заряда на одной из частей возбужденной молекулы центра фотогенерации, но и положительное значение разности потенциалов ионизации молекул красителя и донорных молекул D, образующих энергетическую зону транспорта дырок. Уменьшение энергии ВЗМО, которой пропорциональна величина потенциала ионизации, в ряду катионных, нейтральных и анионных красителей, приводит к уменьшению разности потенциалов ионизации молекулы красителя и D. Это является причиной того, что при фотогенерации дырки из возбужденной молекулы красителя уменьшается разность энергий потенциалов ионизации центра фотогенерации и D, и

уменьшается вероятность образования ЭДП. Если для катионных и нейтральных красителей эта разность еще сохраняется положительной, то для анионных она уже становится отрицательной. В последнем случае для перехода валентного электрона из D на возбужденную молекулу анионного красителя необходимо преодолеть потенциальный барьер, что является затруднительным из-за дефицита энергии. Принятие электрона анионным красителем затруднено также из-за электростатического отталкивания одноименных зарядов. Поэтому фотогенерации ЭДП не происходит в случае анионного красителя и ППК с дырочной проводимостью.

### **Публикации.**

1. 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.147-152.
2. 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.212-219.
3. 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. // Физика твердого тела. 2004, т.46, №7, с.1309-1315.
4. 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.590-595.
5. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Кулинич А.В., Меленевский Д.А. Влияние природы мероцианиновых красителей на фотопроводимость пленок поли-N-эпоксипропилкарбазола в видимой области спектра. // Химическая физика, 2004, т.23, №11, с.60-65.
6. 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.195-203.