

УДК 621.315.592

ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРАХ С НАСЫЩЕННЫМИ И СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

Ю. А. Черкасов, М. И. Черкашин

Рассмотрены возможности варьирования наиболее важных характеристик органических полимеров — электронных спектров поглощения и спектров квантового выхода внутреннего фотоэффекта, в значительной степени определяющих предельную светочувствительность бессеребряных и в первую очередь электрофотографических процессов. Проанализированы пути повышения величины квантового выхода (электрофотографической чувствительности) с помощью сенсибилизации внутреннего фотоэффекта — спектральной, структурной и инжекционной — для линейных полимеров с насыщенными и сопряженными связями и полимерных комплексов с переносом заряда.

Обсуждена природа явлений, лежащих в основе фотогенерации свободных носителей заряда в рассматриваемом классе веществ. Показано, что предельно высокие электрические поля в электрофотографическом режиме обеспечивают достижение предельно высокого квантового выхода и соответственно предельно высокой светочувствительности по сравнению с иными вариантами применения органических полупроводников в фотографических процессах. Библиография — 97 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1119
II. Особенности структуры и электронные спектры линейных полимеров	1120
III. Структурная сенсибилизация электрофотографической чувствительности	1132
IV. Спектральная сенсибилизация электрофотографической чувствительности	1140
V. Инжекционная сенсибилизация электрофотографической чувствительности	1142
VI. Квантовый выход и структура полимеров	1144

I. ВВЕДЕНИЕ

Развитие методов оптической записи информации, средств ее хранения и переработки, когерентной оптики требует создания фотографических процессов с новыми характеристиками, зачастую принципиально не достижимыми для классических фотохимических процессов (обработка за реальный промежуток времени, возможность многократной перезаписи информации и т. д., экономические характеристики).

Одним из новых фотофизических процессов с требуемыми характеристиками является электрофотография (ЭФ), основанная на явлении фотоэффекта в электрически заряженных высокоомных пленках. Перспективный класс материалов для создания ЭФ-сред представляют органические полимерные фотопроводники. Сочетание термостойкости, механических и других специфических свойств полимеров со свойствами фотопроводников дает основание ожидать в будущем их широкое использование в качестве основы для создания новых фотографических процессов. Полимерные фотопроводники обладают такими технически важными свойствами, как оптическая прозрачность, пленкообразуемость, гибкость, термопластичность, и обеспечивают высокую технологичность изготовления слоев при низкой стоимости. Замечивая возможность синтеза методами органической химии фотопроводников и, в частности, полимеров с заданными свойствами, также послужила причиной начала интенсивного развития их исследований.

Работы по исследованию возможности создания ЭФ- и других бессеребряных слоев на основе полимерных фотопроводников в настоящее время проводятся в СССР, США, Польше, Японии, ФРГ и в других странах и в этом направлении достигнуты определенные успехи. Сведения по применению и изучению свойств органических фотопроводников, принципиально пригодных для ЭФ-процессов, можно найти в работах¹⁻⁶. Заметим только, что в качестве светочувствительных сред используются молекулярные органические соединения самых различных классов, в частности антрацен и его замещенные, пирен, арил-, диарил- и триариламины, триарилметановые красители и их лейкооснования, тетраарилметаны, производные фурана, тиофена, пиразолины, фталоцианины, винильные гетероциклические соединения, металлоорганические соединения, полимерные соединения, полиацетилены, поливинилантрацен, полиакриламиды, модифицированный поливинилхлорид, полиселенометилен и многие другие. Большое количество работ посвящено применению в электрофотографии поли-N-винилкарбазола и других полимеров, содержащих в своей структуре ядро карбазола, например полиаллилкарбазола, полипропенилкарбазола, поли-N-акрилоилкарбазола и их производных; полимеров и сополимеров на основе 1,4-дивинилкарбазола, а также полимеров на основе поливинилкарбазола с введенными в ароматическое ядро амино-, нитро- и галогензаместителями.

Однако до сих пор остается неясным вопрос о связи величины и спектра светочувствительности со структурой полимеров, о предельных возможностях, в частности предельной светочувствительности фотографических процессов в органических полимерах. Между тем интерес к изучению указанных проблем связан не только с возможностью значительного улучшения параметров существующих бессеребряных фотографических процессов, но и с раскрытием новых перспективных принципов осуществления таких процессов. На пути решения этих проблем имеются значительные трудности, связанные не только с обычно низкой светочувствительностью полимерных структур, но и с весьма ограниченным количеством пленкообразующих веществ, которые могут быть использованы для создания тонких однородных светочувствительных пленок.

В данной работе сделана попытка рассмотреть связь квантового выхода внутреннего фотоэффекта со структурой линейных полимеров, а также изучить возможности повышения величины квантового выхода (ЭФ-чувствительности) с помощью приемов сенсибилизации внутреннего фотоэффекта (фотопроводимости). С этой точки зрения рассмотрены полимеры с насыщенными и сопряженными связями и полимерные комплексы с переносом заряда, для которых проанализированы возможности реализации структурной, инжекционной и спектральной сенсибилизаций. Настоящая работа не преследует цель охватить полностью все имеющиеся работы; более того, отобраны только работы, которые содержат данные о молекулярной и надмолекулярной структурах.

II. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В соединениях с системой полисопряжения π -электроны, в отличие от локализованных между двумя ядрами π - и σ -электронов насыщенных систем, принадлежат всему сопряженному участку молекулы в целом, что приводит к иному расположению энергетических уровней в молекуле. Установлено существование зависимости между положением полосы

поглощения и длиной полиеновой системы⁷. Теоретическое рассмотрение спектров бесконечных полимеров с системой сопряжения показало, что при величине участка сопряжения $n_c \rightarrow \infty$ расстояние между основным и возбужденными электронными уровнями $\Delta E \neq 0$ ⁸⁻¹⁰. В полиенах состояния с альтернированными одинарными и двойными связями энергетически более выгодны. Поэтому отсутствие смещения спектра в длинноволновую область при росте степени полимеризации n_p может свидетельствовать как о том, что $n_c \ll n_p$, так и о том, что вначале с ростом степени полимеризации длина цепи сопряжения n_c совпадает с n_p , а затем сдвиг поглощения в длинноволновую область прекращается¹¹. Величина ΔE , по оценке различных авторов, лежит в пределах 0,5—2,0 эв.

1. Полимеры с насыщенными связями углерод — углерод в основной цепи

Электронные спектры поглощения и отражения в вакуумной УФ-области изучены для широкого класса фоточувствительных органических полимеров с различной молекуллярной структурой: виниловых полимеров с функциональными группами; сополимеров на их основе; виниловых полимеров, содержащих ароматические заместители в боковой цепи; полимеров с сопряженными связями в основной цепи и ароматическими заместителями; полимеров, содержащих ароматические ядра в качестве элементов основной цепи¹²⁻²².

Спектры отражения виниловых полимеров с различными функциональными группами и сополимеров на их основе состоят из ряда налагающихся полос с максимумами, индивидуальными для каждого полимера (рис. 1, а). В спектре полиакрилонитрила (1) отчетливо наблюдается полоса с широким размытым максимумом при 115—140 нм и максимумом в области 100 нм. Спектры отражения сополимеров на основе винилхлорида состоят из двух полос с максимумами около 90—100 нм и 145—155 нм. Спектры отражения полимеров, содержащих бензольные ядра (рис. 1, б) состоят из двух полос: коротковолновой в области 50—150 нм и длинноволновой 150—250 нм. Структура полос для каждого полимера индивидуальна, однако во всех спектрах наблюдаются максимумы около 195 и 90—100 нм. Снижение температуры до

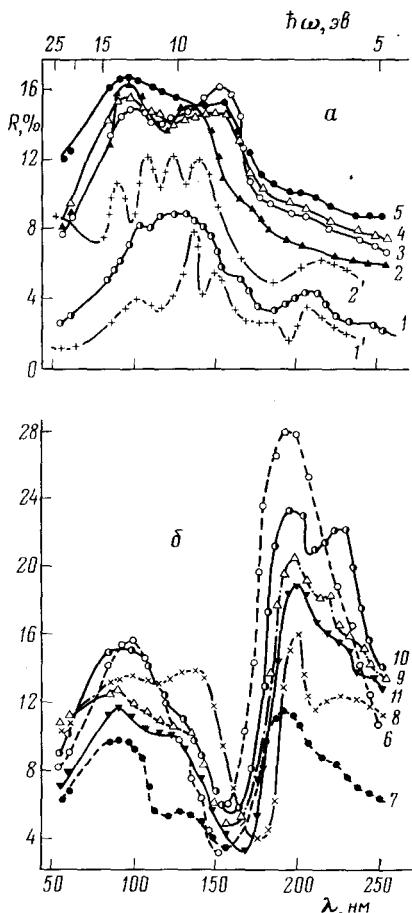


Рис. 1. Спектры отражения органических полимеров с функциональными группами (а) и бензольными кольцами (б)^{13, 14}; 1 — полиакрилонитрил, 2 — поливинилхлорид (1¹, 2¹ — при 170 K), 3 — сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом, 4 — сополимер винилхлорида с винилацетатом, 5 — сополимер винилхлорида с метакрилатом, 6 — полистирол, 7 — сополимер стирола с акрилонитрилом, 8 — сополимер стирола с 2-этилгексилакрилатом, 9 — политолан, 10 — сополимер стирола и полигидротолана, 11 — поликарбонат

170 К (рис. 1, а) приводит к расщеплению максимумов и сужению полос¹³. Так, для полиакрилонитрила отчетливо выявляются максимумы при 110, 137, 150, 184 и 210 нм; для поливинилхлорида при снижении температуры каждый из двух максимумов, по-видимому, расщепляется на два: первый — 97 и 110 нм, второй — 125 и 143 нм, и выявляется новый максимум при 210 нм.

Как показано в работе¹⁵ на примере полистирола, в вакуумной УФ-области спектра наблюдается соответствие спектров отражения и поглощения. В применении к спектрам поглощения полимеров с насыщенными связями теория молекулярного экситона, основанная на предположении о том, что связи в основном состоянии не взаимодействуют а при возбуждении между ними осуществляется диполь-дипольное взаимодействие, предсказывает квазиконтинуум²³. Наличие полос поглощения с ярко выраженным максимумом в спектре, высокий квантовый выход фотопроводимости, достигающий единицы²⁴, и соответствие положения максимумов поглощения спектральной области ионизации мономерного звена (115 нм для поливинилхлорида, 104 и 127 нм для полиакрилонитрила)²⁵ позволяют связать природу поглощения этих полимеров с ионизацией соответствующего мономерного звена.

Наличие в спектрах отражения полимеров, содержащих бензольные кольца, максимумов 195 и 90—100 нм, характерных для возбуждения (195 нм) и ионизации (95 нм)²⁵ бензола, позволяет предполагать, что механизм поглощения этих полимеров определяется свойствами бензольного кольца. Действительно, в полимерах, содержащих бензольные кольца в качестве элементов основной цепи или боковых радикалов, может наблюдаться смещение электронной плотности мономерного звена в сторону бензольного кольца²⁶. Тогда природа спектра поглощения таких полимеров, по-видимому, будет определяться свойствами бензольного кольца, возмущенного остальными атомами мономерного звена. В области спектра 180—250 нм (длинноволновая полоса) за поглощение ответственны π -электроны бензольного ядра²⁷; в более коротковолновой области, вероятно, осуществляются два механизма возбуждения: π -электронов и σ -электронов связей бензольного кольца. Последний процесс может сопровождаться отрывом протона, так как энергия σ -связи C_6H_5-N равна 12,6 эв (98 нм)²⁵.

Таким образом, спектр поглощения виниловых полимеров с различными функциональными группами в области 5—23,1 эв определяется свойствами мономерного звена, а не изолированных связей. Спектры поглощения полимеров, содержащих бензольные кольца либо в основной цепи, либо в качестве боковых радикалов, определяются свойствами бензольного кольца, возмущенного остальными атомами мономерного звена.

Низкотемпературный эффект «увеличения структурности» спектров поглощения¹³ связан с процессами колебательного возбуждения молекулы твердого тела с молекулярным строением. Этот эффект, по-видимому, может служить прямым доказательством существенной роли колебательного возбуждения в уменьшении структурности энергетических спектров фотоэлектронов при 293 К для ряда ароматических кристаллов в области 6—14,5 эв, наблюдавшемся в работе²⁸. Диффузный характер спектров фотоэлектронов (на это указывают также авторы работы²⁸) не может являться достаточным свидетельством наличия в органическом полупроводнике широких заполненных зон. Хотя в работе Гиацинтова и Поупа²⁹ показано на основе анализа литературных данных, что для органических твердых тел с молекулярным строением (антрацен, тетрацен) применима теория, развивающаяся для непрямых переходов в неор-

ганических веществах^{30, 31}, физически не обосновано представление о непрерывном характере распределения электронов по энергиям в молекулярном кристалле. Малая подвижность носителей заряда и соответствие спектров поглощения кристалла и свободной молекулы указывает на то, что энергетические зоны в этих веществах очень узки³⁰⁻³³.

Для полимеров винилового ряда при возбуждении их УФ-излучением наблюдается универсальная люминесценция в области 400—70 нм, которая сильно зависит от химического строения, степени полимеризации, сшивки полимерных цепей, агрегатного состояния и температуры, а при возбуждении вакуумным УФ-излучением квантовый выход люминесценции зависит от длины волны возбуждающего излучения^{19, 34-40}.

2. Полимеры с сопряженными связями углерод — углерод в основной цепи

Поскольку в полимере цепь непланарна и степень перекрывания π-электронных орбиталей зависит от угла поворота вокруг простой связи, то во всех случаях при рассмотрении величины блока сопряжения или степени сопряжения в блоке n_c и сравнении с эталонными планарными полиеновыми системами речь идет об эффективном сопряжении, когда величина участка сопряжения n_c не равна числу звеньев в блоке n_p . Эффективное сопряжение обычно определяют сравнением положения максимумов в оптических спектрах исследуемого полимера и эталонных систем, имеющих планарную полиеновую цепь¹¹.

а) Полимеры с двойными связями (полиеновая цепь)

Поли-3-хлорцикlopентен-1 (ПХЦП). Рост молекулярной массы (M) у низкомолекулярной фракции сопровождается увеличением поглощения в длинноволновой области спектра¹¹ (рис. 2). Спектры молекулярных фракций очень близки друг другу, причем положение максимума (270—274 нм) не изменяется от фракции к фракции и свидетельствует о том, что преобладают небольшие участки сопряжения, охватывающие три звена макромолекулы (имеются участки, содержащие до семи двойных связей).

б) Полимеры с ароматическими заместителями¹¹

Полифенилацетилен, содержащий в своей структуре наряду с полиеновыми звеньями полиароматические блоки сопряжения ПФАТ-150 (полимер фенилацетилен, полученный при 150°C), имеет среднюю длину участка сопряжения n_c , которая не совпадает с длиной молекулы и меньше длины самой низкомолекулярной фракции, т. е. $n_c \leq n_p = 8$. Обработка ПФАТ-150 при 300°C (ПФАТ-150-300) вызывает возрастание поглощения, хотя молекулярная масса полимера падает (рис. 3, а). Из сопоставления спектров фракции ПФАТ-150 и ПФАТ-150-300 можно сделать заключение, что средняя длина участков сопряжения в этих полимерах меньше числа звеньев самой низкомолекулярной фракции, т. е. $n_c \leq 5$. Поскольку коэффициент экстинкции ϵ связан с оптической плотностью соотношением $\epsilon = E_{1\text{cm}}^{1\%} \cdot M / 10$, где M — молекулярная масса, а $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ — оптическая плотность 1%-ных растворов при толщине кюветы 1 см, то он оказывается для совпадающих длин волн пропорционален M фракции, а число поглощающих центров растет с ростом M полимера. Размеры поглощающего центра охватывают участок, меньший, чем длина цепи полимера.

Средняя длина участка сопряжения ПФАЦ (полимер фенилацетиlena, полученный на катализаторе $(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3$) оказывается большей, чем для ПФАТ-150 и ПФАТ-150-300, но меньшей, чем для ПФАТ-300. Несмотря на то, что у ПФАЦ среднее число звеньев полимера составляет 70—80, средняя длина участка сопряжения не превышает длины участка сопряжения ПФАТ-300, т. е. $n_c < 8$. Поскольку поглощение ПФАЦ слабее, чем ПФАТ-300, то трудно предположить, что

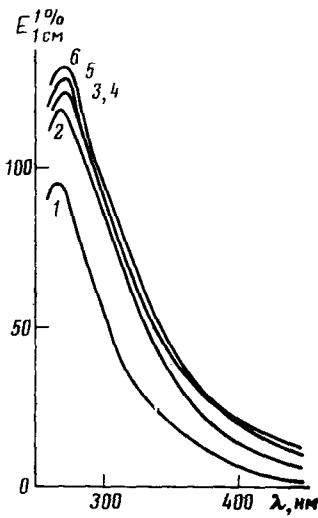


Рис. 2

Рис. 2. Спектры поглощения полихлорциклогептена (раствор в бензоле)¹¹ значения молекулярной массы: 1 — 450, 2 — 1075, 3 — 2450, 4 — 3000, 5 — 3660, 6 — 4220 ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ — оптическая плотность 1%-ных растворов при толщине кюветы 1 см)

Рис. 3. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) полифенилацетиленов¹¹. а — ПФАТ-150 (790); 1' — ПФАТ-150 (1370), 2 — ПФАТ-150-300 (500), ПФАЦ (2900), 3' — ПФАЦ (760), 4 — ПФАТ-300 (760), 5 — ПФАТ-400 (300), 6 — ПФАТ-150-400 (650); б — 1 — ПФАТ-150 (1060); 2 — (1590), 3 — (800), 4 — (1310), 5 — (1340), 6 — (1510), 7 — (2160), 8 — (1200), 9 — ПФАЦ (1020), 10 — (2900), 11 — (5300), 12 — (7600). Цифры в скобках (здесь и далее) — значения M , цифры перед скобками — температура полимеризации или термообработки, °С. Спектры люминесценции даны в относительных эквиэнергетических единицах (I/I_0)

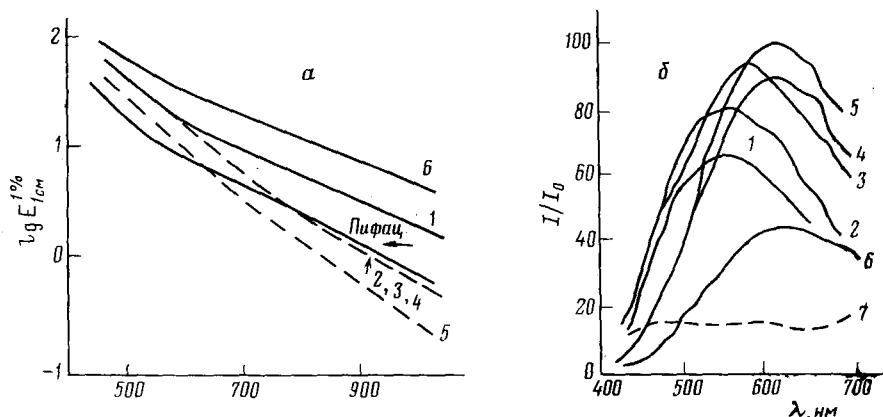


Рис. 3

отсутствие сдвига спектра поглощения ПФАЦ в длинноволновую область связано с достижением равенства $n_c = n_p$. По-видимому, ПФАЦ состоит из отдельных сопряженных участков небольшой длины¹¹. Спектры фракций ПФАТ-150-400 выглядят иначе. Здесь наблюдается четкий рост интенсивности поглощения в длинноволновой области с увеличением M полимера. Возрастание интенсивности поглощения в области длинных волн с ростом температуры синтеза или термообработки соответствует образованию более длинных участков сопряжения. Одновременно наблюдается уменьшение средней длины цепи полимера. У ПФАТ-

150-400 средняя длина участка сопряжения уже охватывает всю макромолекулу. Величина M свидетельствует о том, что ПФАТ-150-400 не может иметь значение n_c более 3—7. Сопоставление со спектрами полиенов показывает, что средняя длина участка сопряжения для ПФАТ не превышает 5—6, для ПФАЦ 7—8.

Спектры люминесценции ПФАТ¹¹ представляют собой семейство похожих друг на друга кривых, максимумы которых имеют близкое положение в спектре (580—660 нм), с некоторыми различиями в структуре и интенсивности линий (рис. 3, б). Ранее установлено, что подобные изменения спектров, характеризующиеся перераспределением интенсивности их тонкой структуры, наблюдаются при изменении M (длины цепи), строения полимера и особенно сильно выражены для цепных молекул с системой сопряжения⁴¹. Отсюда следует, что одинаковое в известных пределах положение максимумов в спектрах люминесценции характеризует одно и то же значение эффективного сопряжения n_c . Принимая, что положения максимумов в спектрах люминесценции ПФАТ и полиеновых цепей совпадают, можно заключить, что фракции ПФАТ-150 содержат блоки сопряжения с $n_c=5-6$. Это вытекает из сравнения спектров ПФАТ со спектрами дифенилполиенов как в растворе, так и твердом состоянии. Среднее положение максимума спектров люминесценции фракций ПФАТ-150 находится при ~620 нм, т. е. в интервале между максимумами дифенилгексатриена (530 нм) и дифенилоктатетраена (670 нм). Поэтому можно предположить, что сопряженные цепи фракций ПФАТ-150 тождественны по люминесцентным характеристикам некоторому соединению с промежуточными свойствами.

Тот факт, что спектры различных фракций имеют разную структуру с некоторыми колебаниями положения максимума (что не должно иметь места, если участки непрерывного сопряжения содержат одинаковое число звеньев), подтверждает, что фракции содержат в своих цепях различные комбинации, состоящие в основном из блоков с $n_c=5$ и 6. Спектры люминесценции таких полимерных цепей с преобладанием участков с большим n_c в твердом состоянии должны иметь меньшую интенсивность, а максимумы полос должны быть смещены в сторону длинных волн за счет перераспределения интенсивности в отдельных полосах тонкой структуры спектра. В случае преобладания участков с меньшим n_c перестройка структуры спектра поглощения должна быть обратной. Статистический вклад участков с $n_c>6$ и $n_c<5$ очень незначителен: в спектрах они не обнаруживаются. Участки сопряжения с $n_c>6$ по причине малой интенсивности их люминесценции в твердом состоянии полимера и незначительного количества таких участков фактически не могут проявиться в спектре. Напротив, участки с $n_c=4$, интенсивность люминесценции которых в твердом состоянии превосходит наблюдаемую для сопряженных участков с $n_c=5$ в ~10 раз, должны даже при малом содержании в цепи заметно увеличивать интенсивность спектра люминесценции в области 440 нм. Однако люминесценция полимера в этой области незначительна, поэтому можно заключить, что количество сопряженных участков с $n_c=4$ в общем балансе чрезвычайно мало. Спектры фракций ПФАТ 6 и 8 (рис. 3) характеризуют цепи, построенные из отдельных сопряженных участков с $n_c=5$ и 6. По относительному выходу люминесценции этих участков их количественное соотношение в указанных фракциях может быть оценено как 1 : 7.

В спектрах люминесценции ПФАЦ с увеличением M максимум закономерно смещается в длинноволновую сторону и резко уменьшается интенсивность^{11, 41, 42}. Такое изменение спектра свидетельствует о том, что M и сопряжение растут параллельно. ПФАЦ сильно отличается от

ПФАТ относительно высоким значением M и большим непрерывным сопряжением. Анализ спектров показывает, что цепи всех фракций этого полимера состоят из различных комбинаций участков с $n_c=6-9$. Сильно размытый характер максимумов спектров всех фракций указывает на широкое статистическое распределение по величине сопряжения. Поэтому во всех фракциях должны присутствовать в соответствующем соотношении участки всех перечисленных непрерывных сопряжений. Фракция ПФАЦ 5 содержит преимущественно участки с $n_c=6$ и 7, во фракции ПФАЦ 6 преобладают сопряженные участки с $n_c=7$, во фракции ПФАЦ 8 доминируют участки с $n_c=8$.

Полиметилэтинилпиридин (ПМЭП)¹¹ не отличается по принципу построения макроцепи от ПФАТ, и сделанные ранее выводы верны и для случая ПМЭП. Электронные спектры ПМЭП и ПФАТ (рис. 4), особенно в области 300 нм, не имеют существенных различий и представляют собой кривые без заметных максимумов, спадающие в сторону длинных волн; поглощение в видимой области весьма незначительно. По-видимому, непрерывное сопряжение простирается на участки с $n_c=3-5$.

в) Полимеры с двумя ароматическими заместителями

Полидифенилацетилен (ПДФА) представляет собой линейный полимер, содержащий в своей структуре систему сопряженных связей и боковые ароматические заместители, стабилизирующие основную полиеновую цепь макромолекулы⁴³; концевыми группами являются атомы водорода. Увеличение M вызывает сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область (рис. 5, а), т. е. длина участка сопряжения сравнима с длиной цепи макромолекулы. Однако повышение температуры полимеризации вызывает еще более заметный сдвиг при том же значении M (кривые 6—9), по-видимому, обусловленный включением в цепь сопряжения фенильных ядер.

Спектры люминесценции ПДФА^{11, 44} (рис. 5, б) аналогичны спектрам ПФАТ и ПФАЦ. Положение максимума люминесценции ПДФА-300 (полимер получен при 300°С) показывает, что эти полимеры характеризуются $n_c=6$ с некоторой долей участков с $n_c=7$ и незначительным содержанием $n_c=5$. Поскольку ПДФА-300-6 и ПДФА-300-10 (время полимеризации равно соответственно 6 и 10 час) имеют M , равные 850 и 930 соответственно, а для мономерного звена $M=180$, цепи ПДФА-300-6 представляют собой непрерывно сопряженные по всей длине системы; при этом бензольные ядра включаются в цепь сопряжения. Высокая интенсивность люминесценции ПДФА-300-6 сравнима с интенсивностью люминесценции специальных технических люминофоров.

г) Полимеры с двойной системой сопряжения (ациновые структуры)^{11, 44}

Полидифенилбутадиен (ПДФБ). Изменение M более чем в два раза (от 1450 до 3500) не вызывает существенного изменения спектра (рис. 6, а). На этом основании полагают, что степень непрерывного сопряжения n_c в ПДФБ одинакова и не совпадает с длиной макромолекулы. Термообработка полимера при 400°С сопровождается заметным увеличением интенсивности поглощения в длинноволновой области спектра. Увеличение длины блока сопряжения при термообработке может быть связано прежде всего с дополнительной циклизацией полиеновых фрагментов. Кроме того, термообработка способствует копланарному

расположению различно повернутых до этого частей макромолекулы, а также уменьшению напряжения внутри циклических участков цепи и включению в цепь сопряжения части боковых фенильных ядер. Однаковое в известных пределах положение полос в спектрах люминесценции характеризует одно и то же значение $n_c = 6$ и 7 (рис. 6, б).

На основе ПДФБ методом вакуумного испарения могут быть получены оптически однородные пленки⁴⁴. В вакууме 10^{-5} — 10^{-6} мм. рт. ст., при температуре расплава 500°C , скорости нанесения слоя не более $0,05 \mu\text{мкм}/\text{мин}$ и температуре поверхности (подложки), на которой идет

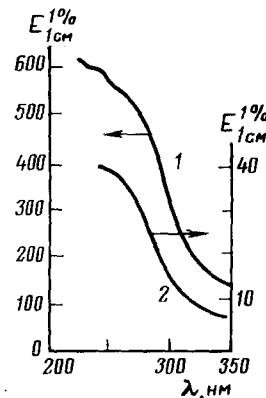


Рис. 4. Спектры поглощения полиметилэтиленилпиродина (1) и полифенилацетилены (2)¹¹

Рис. 5. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) полидифенилацетилены¹¹; а: 1—400 (406), 2—300 (675), 3—300 (830), 4—300 (920), 5—350 (1060), 6—400 (860), 7—400 (950), 8—400 (660); б: 1—300 (850), 2—300 (850), 3—350 (1060), 4—400 (660), 5—400 (930), 6—400 (1200)

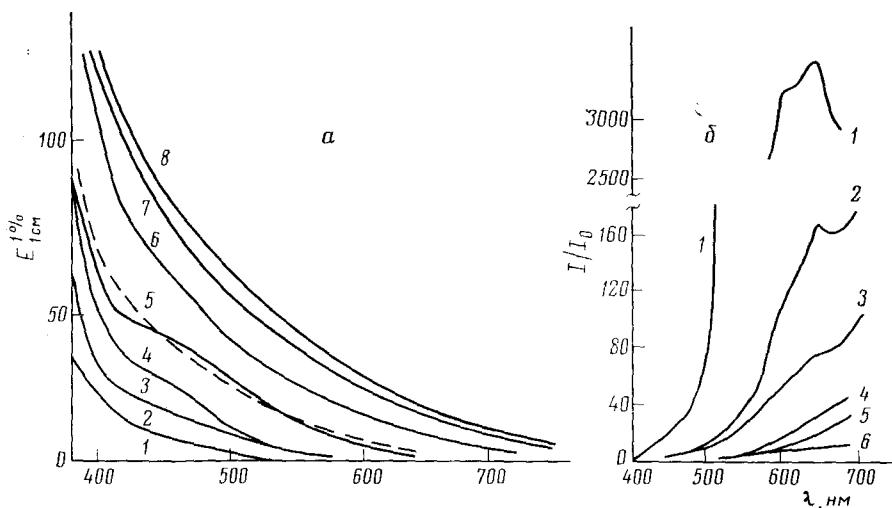


Рис. 5

конденсация пара, до 450°C получают оптически однородные слои, намного превосходящие по этому параметру слои, изготовленные методом полива из раствора⁴⁴. Вакуумное напыление повышает (и притом значительно) оптическую плотность слоя по сравнению со слоями, полученными из раствора (рис. 7). На основании данных для ПФАЦ по определению средней молекулярной массы продуктов распада⁴⁵ можно полагать, что молекула ПДФБ при вакуумном напылении рвется по наиболее

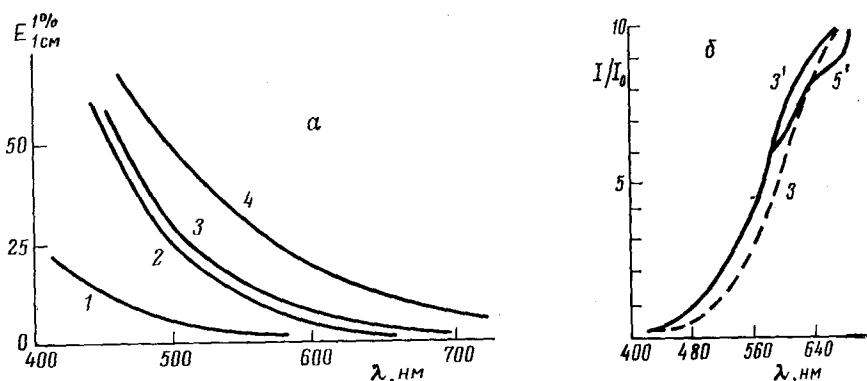


Рис. 6. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) полидифенилбутадиена¹¹; а: 1 — (1080), 2 — (1450), 3 — (3500), 4 — продукт термической обработки нефракционированного полимера при 400°С ($M=2100$); б: 3 — (940), 3' — (2000), 5 — (2120)

слабым местам в цепи сопряжения на блоки, состоящие из нескольких звеньев.

Поли-β-иодфенилацетилен. Полимеры β-иодфенилацетиlena, полученные при термической полимеризации (ПИФАТ) и поли-

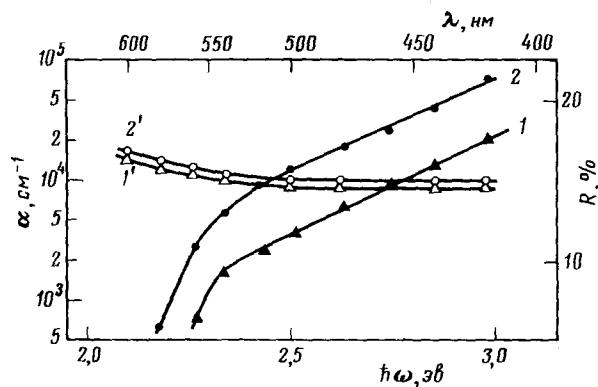


Рис. 7. Спектры поглощения (1, 2) и отражения (1', 2') слоев полидифенилбутадиена, полученных из раствора (1, 1') и испарением в высоком вакууме (2, 2')⁴⁴

меризацией на катализаторах Циглера — Натта (ПИФАЦ) имеют заметное поглощение в видимой и УФ-областях, характерное для сопряженных систем¹¹ (рис. 8, а). В красной и ближней ИК-области поглощение ПИФАТ сильнее, чем ПИФАЦ. В сине-фиолетовой области их поглощение приблизительно одинаково. Какая-либо структура в спектре отсутствует, и он сильно размазан. Непрерывное сопряжение простирается на области, малые по сравнению с длиной молекулы. Малая величина $E_{\text{cm}}^{1\%}$ указывает, что доля молекул с длинными участками сопряжения невелика.

С учетом того, что различные замещения боковых групп другими в простых углерод-углеродных цепях приводят к изменению в структуре спектров, по порядку величины много меньшему по сравнению с вносимым в положение максимума различием в степени непрерывного сопряжения в цепи⁴¹, и несмотря на возможное влияние иода, можно дать приблизительную оценку строения цепей. Так, фракция 1 содержит блоки с $n_c=6$, для фракции 2 — $n_c=6$ и 7; фракция 3 содержит участки с

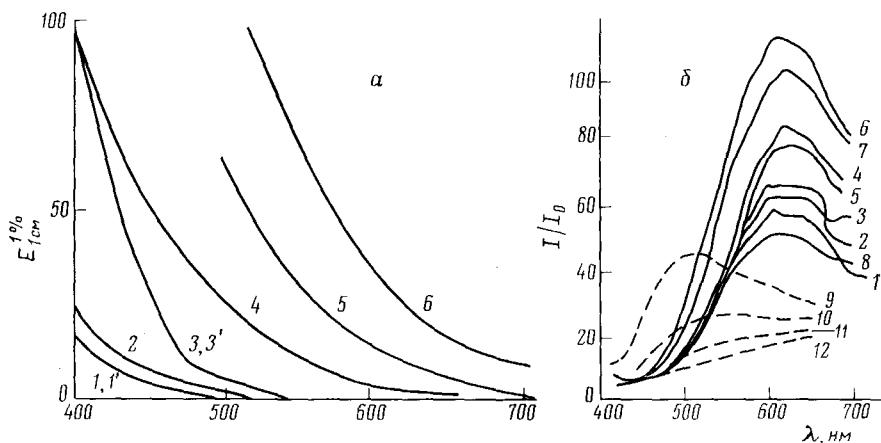


Рис. 8. Спектры поглощения (α) и люминесценции (δ) полиодфенилацетилена¹¹; 1 — (1300), 2 — (1000), 3 — (1770), 4 — (2200), 5 — (870), 6 — (2400), 7 — димер иодфенилацетилена (ИФА) с $M=456$, ПИФАЦ (1680)

$n_c=7$ и в небольшой степени с $n_c=6$; фракции 4 и 6 преимущественно состоят из участков с $n_c=7$ и 8. Сравнение молекулярных масс и величин участков сопряжения показывает, что в данном случае непрерывное сопряжение, по-видимому, не охватывает всю макромолекулу, а существуют отдельные блоки сопряжения.

3. Полимеры с сопряженными связями углерод — азот в основной цепи

Полимеры с сопряженными кратными связями углерод — азот, так называемые полишиффовы основания^{46, 47}, относятся к органическим полимерам, которые содержат в основной цепи системы сопряженных связей $>\text{C}=\text{C}<$ и $>\text{C}=\text{N}-$, а также атомы азота, имеющие на внешнем энергетическом уровне электроны, не участвующие в химической связи. Синтез полишиффовых оснований осуществлен^{48, 49} поликонденсацией диаминов (*p*-фенилendiамина, *m*-фенилendiамина и бензидина) с дикарбонильными соединениями (бензилом) с применением избытка одного из бифункциональных соединений.

Исследование влияния молекулярной и надмолекулярной структур на оптические и фотозелектрические свойства выполнено для трех видов соединений: I — исходные полишиффовы основания, II — гидрированные полимеры, III — блок-сополимеры⁵⁰.

Исходные полимеры, полученные из *p*-фенилendiамина и бензила с избытком диамина или бензила, из *m*-фенилendiамина и бензила, а также из бензидина и бензила, представляют собой окрашенные порошки. Гидрированные полимеры — аморфные порошки более светлой окраски, чем соответствующие исходные полимеры. Отсутствие деструкции при гидрировании подтверждено измерением молекулярной массы полимеров и ИК-спектрами. Для гидрированных полимеров понижается температура размягчения и несколько улучшается растворимость. Блок-сополимеры делятся на две группы^{48, 49}. Первая группа — продукты сочетания дикарбонильных полисопряженных блоков с диаминами. Эти сополимеры имеют более светлую окраску и лучшую растворимость в диметилформамиде, чем исходные полимеры. Сравнительно невысокие вязкости, высокие температуры размягчения и плохая раствори-

мость продуктов сочетания блоков между собой, по-видимому, обусловлены сильным взаимодействием между полисопряженными блоками разных цепей и ограничением подвижности блоков при вхождении в полимерную цепь⁵¹. Вторая группа блок-сополимеров — продукты сочетания полисопряженных блоков, содержащих аминные концевые группы, с гибкими блоками полиэтиленгликоля. В этой группе с увеличением длины гибкого блока снижается взаимодействие как между гибкими блоками, так и между полисопряженными блоками. Следует отметить, что в силу указанных обстоятельств рассматриваемые сополимеры утрачивают способность к кристаллизации — они аморфны.

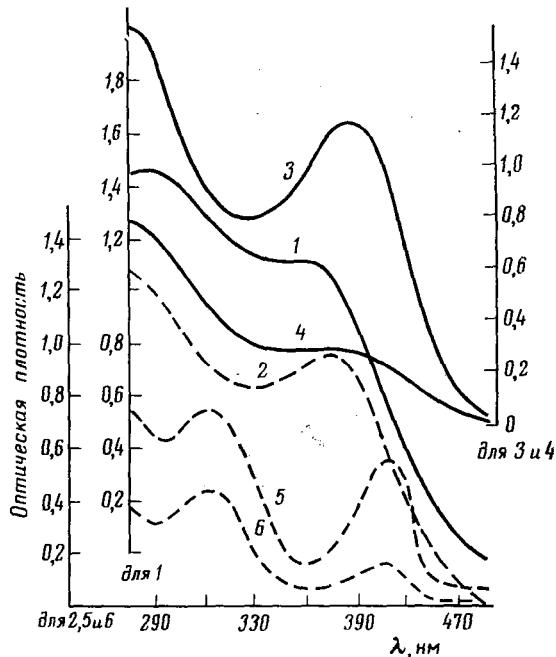


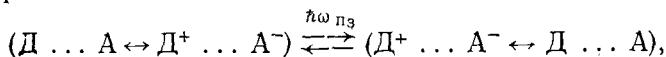
Рис. 9. Спектры поглощения полишиффовых оснований с различной молекулярной массой (1 — 1330, 2 — 1000, 3 — 600), а также подвергнутых гидрированию (4, 5, 6)⁵⁰

В молекулах с сопряженными связями, содержащими гетероатомы⁴⁶, наряду с эффектом π,π -сопряжения имеет место эффект сопряжения неподеленной пары электронов азота с π -электронами сопряженной связи⁴⁶, так называемое n,π -сопряжение, влияющее на геометрию молекул. Поэтому рассматриваемые полисопряженные системы представляют собой не единую систему сопряжения, а совокупность участков с делокализацией электронной плотности. Ослабление делокализации электронов вдоль по цепи сопряжения может произойти за счет вывода системы из копланарности, введения бензидиновой группировки и мета-замещенных бензольных колец, а также при гидрировании. Этот результат подтверждается характером электронных спектров поглощения. Так, электронные спектры (рис. 9, кривые 4—6) отчетливо показывают исчезновение при гидрировании длинноволновых максимумов, соответствующих системе сопряжения (в спектрах ЭПР гидрированных полимеров исчезает сигнал, характерный для полимеров с системой сопряжения). Увеличение молекулярной массы также приводит к ослаб-

лению делокализации электронов. В ряду полимеров с $M=600, 1000, 1330$ (рис. 9) максимум смещается в коротковолновую область от 372 к 350 нм, что доказывает существование такого эффекта.

4. Полимерные комплексы с переносом заряда

Полимерные комплексы с переносом заряда (КПЗ) недавно рассмотрены в обзоре². В случае КПЗ генерация фотоносителей связана с переносом заряда от донора к акцептору в молекулах комплекса, сопровождающимся освобождением энергии переноса заряда $E_{\text{пз}} = I - E_A - E_c$, где I — потенциал ионизации донора, E_A — электронное средство акцептора, E_c — энергия кулоновского взаимодействия между ионами А и Д⁵². Генерация носителя заряда может быть описана следующим уравнением:



и, таким образом, в возбужденном состоянии равновесие смещается к ионной форме.

В первом приближении фотовозбуждение (или энергия переноса заряда) зависит от двух величин I и E_A , и при $I=\text{const}$ может быть уменьшена $E_{\text{пз}}$ путем увеличения E_A , что эквивалентно длинноволновому сдвигу полосы поглощения^{53, 54}. Следует отметить, что для комплексов поливинилкарбазола (ПВК) в общем случае отсутствует корреляция между величиной электронного средства акцептора и фотопроводимостью КПЗ для акцепторов различных классов. Такая корреляция имеет место только для акцепторов с подобными π-электронными облаками и, по-видимому, значительную роль в этом может играть соотношение размеров донора и акцептора⁵⁵⁻⁵⁷.

a) Об общности электронной природы органических высокомолекулярных фотопроводников

В полимерах с системой сопряжения, например ПФА, ПДФА, ПДФБ и др., непрерывное сопряжение не охватывает всей макромолекулы, а состоит из отдельных участков (блоков) сопряжения, так что размер макромолекулы значительно превышает величину среднего блока сопряжения. Сопряжение между блоками в значительной степени ослаблено вследствие их некомпланаарности. Механизм образования блоков сопряжения при полимеризации соединений ацетиленового ряда связан с зависимостью энергии электронного перехода ΔE_π от числа π-электронов¹¹. На рис. 10 представлена зависимость ΔE_π от числа π-электронов (N_π) для α,ω-дифенилполиенов и полиацено⁵⁸. Если для α,ω-дифенилполиенов, содержащих сопряженные двойные связи, наблюдается тенденция к запределиванию — и при $n > 5$ величина $\Delta E \rightarrow 2,5$ эв (для системы $R(-HC=CH)_nR$, где $R=CH_3$, при $n=15$ значение $\Delta E=2,5$ ⁵⁸), то в случае аценовых систем с малым альтернированием связей происходит довольно быстрое убывание ΔE_π с ростом N_π и имеется лишь незначительная тенденция к запределиванию. Полученные из электронных спектров поглощения результаты подтверждаются теоретическими расчетами с использованием метода Хюккеля. Для α,ω-диметилполиенов, содержащих сопряженные двойные связи, рассчитанное предельное значение $\Delta E=2,25$ эв⁵⁹.

Таким образом, экспериментальные данные, а также квантовохимические расчеты показывают, что для дифенилполиенов выигрыш в энер-

гии оптического перехода при последовательном увеличении блока сопряжения изменяется незначительно и постепенно стремится к нулю, когда ΔE_π приближается к 2,5 эв. Поэтому при определенном значении n термодинамически выгодно некопланарное присоединение $(n+1)$ -го звена, что приводит к образованию нового блока сопряжения, некопланарного с первым. Аналогичные выводы справедливы для случая аценовых структур.

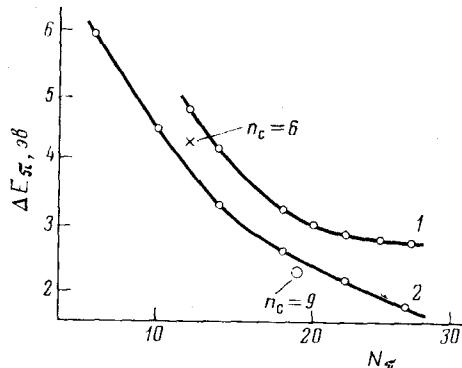


Рис. 10. Зависимость энергии электронного перехода ΔE_π от числа π -электронов для α, ω -дифенилполиенов (1) и аценоев (2). Крестиками отмечены значения энергии активации проводимости для полимеров с различными блоками сопряжения: $n_c = 6$ — для ПФАТ, $n_c = 9$ — для ПФАЦ и ПДФБ

Рассмотренные выше данные позволяют предполагать, что величина π -сопряжения, необходимая для возникновения специфических свойств полисопряженных полимеров, в том числе фотопроводимости, по своим размерам не превышает сопряжения в низкомолекулярных органических соединениях, и, следовательно, электронная структура органических высоко- и низкомолекулярных веществ одинакова.

III. СТРУКТУРНАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

Электрофотография (ЭФ), как известно, основана на возможности формирования в материале при его зарождении двойного электрического слоя, образуемого поверхностным зарядом и возникающим в объеме или проводящей основе зарядом экранирования, с последующей локальной модуляцией его мощности (произведения из плотности заряда на толщину двойного слоя) за счет фотопроводимости. Дрейф генерированных светом носителей заряда в электрическом поле двойного слоя приводит к нейтрализации поверхностного заряда или к уменьшению толщины двойного слоя.

Изучение проблемы нефотоактивного поглощения в молекулярных (полимерных) фотопроводниках в ЭФ-режиме привело к обнаружению явления так называемой структурной сенсибилизации фотоэффекта⁶⁰. Явление состоит в зависимости спектра и величины квантового выхода внутреннего фотоэффекта от молекулярной и надмолекулярной структур фотопроводника. Характер молекулярной и надмолекулярной структур определяет вероятность генерации свободных носителей заряда из первично связанного состояния при поглощении кванта света.

Рассмотрим более подробно это явление для полимерных фотопроводников различных классов.

1. Полимеры с насыщенными связями углерод — углерод

Среди работ по исследованию фотопроводимости полимеров винилового ряда с различными функциональными группами^{60—78} особое место занимают работы, посвященные изучению собственной фотопроводи-

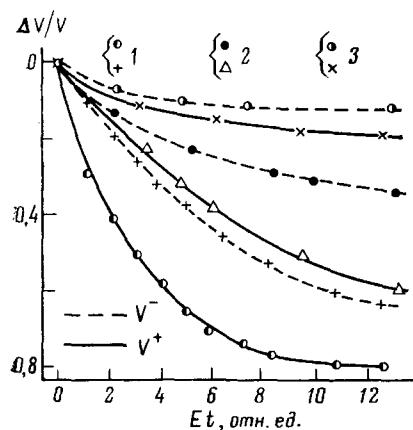


Рис. 11

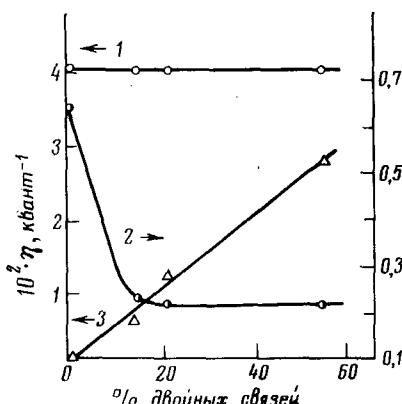


Рис. 13

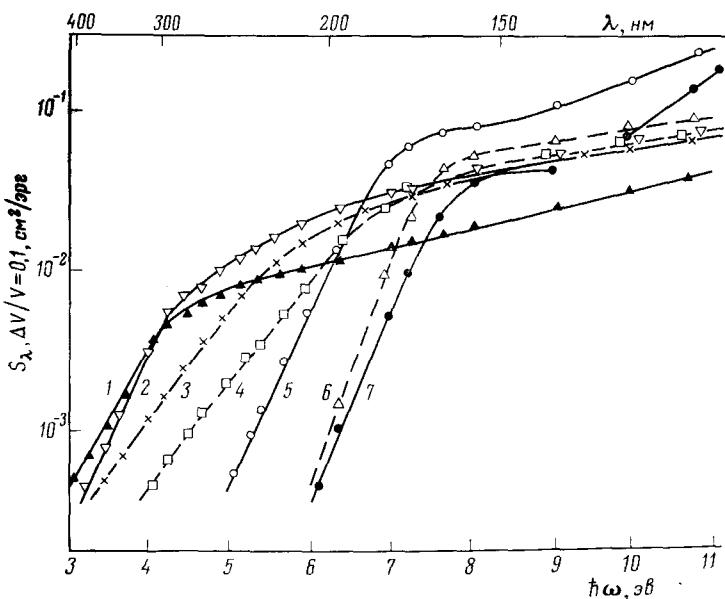


Рис. 12

Рис. 11. Монохроматические кривые фоторазряжения ЭФ-слоев полистирола ($0,3 \text{ мкм}$)⁶¹; λ равны: 1 — 115, 2 — 147, 3 — 180 нм, $E t$ — освещенность (отн. ед.)

Рис. 12. Спектры ЭФ-чувствительности слоев полимеров с насыщенными и со-пряженными связями в основной цепи, положенных в основу построения каталога ЭФ-слоев с переменной длинноволновой границей светочувствительности^{61—64}; 1 — полидифенилбутадиен, 2 — поливинилкарбозол, 3 — полифенилацетилен, 4 — полиэтилен, 5 — поликарилонитрил, 6 — поливинилхлорид, 7 — полистирол

Рис. 13. Избирательное спектральное действие изменения числа двойных связей в основной цепи полистирола на ЭФ-чувствительность (квантовый выход) слоев⁶¹; $\Delta\lambda$: 1 — 120—135, 2 — 135—180, 3 — 180—220 нм

мости. Явление собственной фотопроводимости полимеров винилового ряда в вакуумной УФ-области спектра было обнаружено в 1968 г. независимо двумя группами исследователей и рассмотрено соответственно в двух циклах работ^{60–65} и^{72–74}.

Количественные исследования спектров ЭФ-чувствительности для слоев полиэтилена, поливинилхлорида, полиакрилонитрила выполнены в области спектров 3–11 эв, для слоев полистирола — 3–21 эв^{61–64}. Кинетика фоторазряжения ЭФ-слоев на основе указанных полимеров характеризуется кривыми, несимметричными относительно знака поверхностного заряда (рис. 11). Форма кривых зависит от длины волны: при увеличении длины волны более быстро понижается скорость фоторазряжения и увеличивается остаточный потенциал (пороговое значение электрического поля для нефотоактивного поглощения света). Характер спектров ЭФ-чувствительности насыщенных полимеров (а также полимеров с системой полисопряжения) в вакуумной УФ-области примерно одинаков: ЭФ-чувствительность зависит от знака поверхностного заряда и, например, для полистирола при положительном заряде она в 4 раза выше, чем при отрицательном. Более существенна зависимость от длины волны: для того же полистирола ЭФ-чувствительность при уменьшении длины волны в 3 раза (от 180 до 60 нм) увеличивается в 100–150 раз. Положение длинноволновой границы ЭФ-чувствительности (рис. 12) зависит от структуры полимера, и для полимеров винилового ряда смещается в длинноволновую область спектра в следующем ряду радикалов: фенильное ядро, хлор, цианогруппа, водород, карбазольное ядро.

Отметим, что указанные полимеры (кроме полиэтилена) находятся в аморфном (стеклообразном) состоянии. Полиэтилен — кристаллический; полистирол — атактический, изотактический способен к кристаллизации, температура стеклования 95,5° С; поливинилхлорид — атактический, в кристаллической форме не получен, температура перехода в стеклообразное состояние 80° С; полиакрилонитрил — атактический, температура течения выше температуры разложения; поливинилкарбазол — температура стеклования 117° С. В этом ряду смещение границы ЭФ-чувствительности обусловлено в значительной степени смещением границы поглощения.

Исследование влияния структуры полимеров с насыщенными связями на величину квантовой эффективности показало (на примере полистирола)⁶¹, что последняя не зависит от молекулярной массы в пределах от 10³ до 10⁶. Напротив, количество двойных связей в основной цепи, которое контролируемо изменениями дегидрированием, оказывает избирательное спектральное действие⁶¹ (рис. 13). Так, в области 120–135 нм, где за поглощение ответственные валентные электроны молекулы, квантовая эффективность постоянна, в области 135–180 нм она снижается с увеличением числа двойных связей, в области 180–220 нм возрастает за счет появления фотоактивного поглощения связями С=С основной цепи с последующей их фотодеструкцией, сопровождающейся понижением поглощения в этой области спектра.

Приведенные выше данные по энергетической ЭФ-чувствительности насыщенных полимеров в вакуумной УФ-области спектра впервые позволили получить количественные характеристики явления фотопроводимости и прежде всего определить абсолютный квантовый выход внутреннего фотоэффекта.

Сопоставление спектров чувствительности ЭФ-слоев полистирола, ЭФ-слоев селена и фотографических слоев на основе роданистого серебра, разработанных специально для вакуумной УФ-области спектра,

показало^{62, 65}, что величина ЭФ-чувствительности слоев полистирола превышает наблюдаемую для слоев роданистого серебра и в области 60 нм приближается к чувствительности слоев селена. Количество света, необходимое для регистрации изображения (по критерию относительного изменения потенциала ЭФ-слоя $\Delta V/V=0,1$) при $\lambda=115$ нм равно 28 эрг/см², при $\lambda=58,4$ нм — 2,8 эрг/см². Достаточно высокая ЭФ-чувствительность полимеров данного класса в вакуумной УФ-области при низкой чувствительности в более длинноволновой части спектра дала возможность снизить фон от длинноволнового рассеянного света при регистрации изображений и позволила создать каталог ЭФ-слоев для вакуумной УФ-области спектра с переменной границей светочувствительности^{66, 68}.

2. Полимеры с сопряженными связями углерод — углерод

Полимеры с полиеновой цепью (ПХЦП) не обнаруживают ЭФ-чувствительности в рассматриваемой области спектра, хотя заряжаются до значительных потенциалов.

Для полимеров с ароматическими заместителями (ПФАТ, ПИФАТ) обнаружена зависимость ЭФ-чувствительности и предельного потенциала слоев от надмолекулярной структуры и от наличия в структуре атомов иода⁶⁴ (рис. 14). Аморфные слои ПФАТ имеют высокий предельный потенциал (как положительный, так и отрицательный), однако чувствительность их крайне низка. Наличие атомов иода в ПИФАТ сильно снижает предельный потенциал (до 5—10 в), но одновременно повышает ЭФ-чувствительность. Изменение надмолекулярной структуры ПФАЦ с аморфной на кристаллическую (со степенью кристалличности до 80%) при незначительном снижении предельного потенциала приводит к сильному увеличению ЭФ-чувствительности. Слои обладают ЭФ-чувствительностью в области спектра <600 нм с максимумом в области <300 нм (рис. 15).

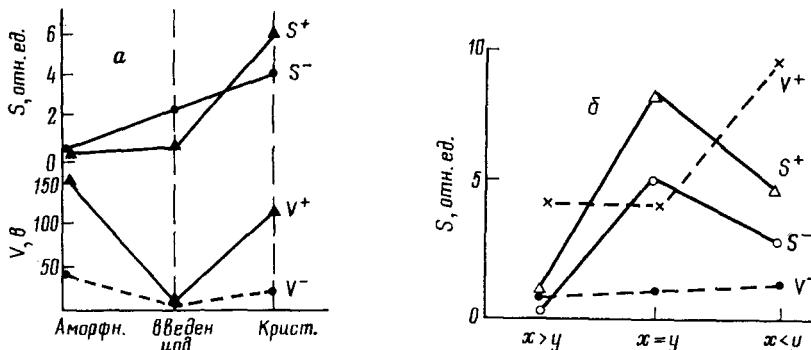
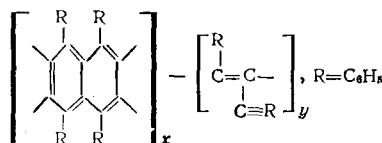


Рис. 14. Влияние структуры полимеров на ЭФ-свойства слоев⁶⁴; S — спектральная чувствительность, V — предельный потенциал зарядки; a — полифенилацетилен) варьирование надмолекулярной структуры и введение в структуру атомов иода: ПФАТ (аморфн.), ПИФАТ, ПФАЦ (крист.); b — ПДФБ, варьирование соотношения исходных компонент при синтезе



Большое влияние на ЭФ-параметры слоев оказывает растворитель^{60, 64}. Ароматические растворители (толуол) значительно труднее удаляются из пленок полимера, чем растворители типа четыреххлористого углерода. Так, из пленки полимера CCl_4 полностью удаляется в вакууме 10^{-2} м.м. рт. ст. в течение 4 часов, а для полного удаления толуола необходим вакуум $1 \cdot 10^{-5}$ м.м. рт. ст. Концентрация и тип растворителя не влияют на предельный потенциал ЭФ-слоев полимеров, однако присутствие в слое растворителя ускоряет темновую релаксацию положительного потенциала слоев полимера, причем в большей степени при повышенной концентрации растворителя (рис. 16); темновая релаксация отрицательного потенциала, напротив, в этих условиях сохраняется практически неизменной. Полностью освобожденные от растворителя ЭФ-слои значительной толщины (до 10 мкм) на основе

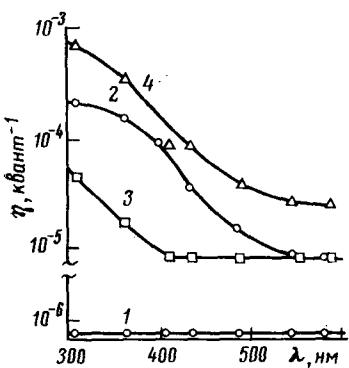


Рис. 15

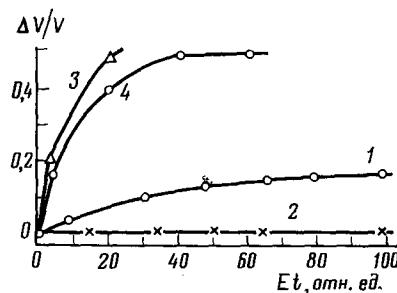


Рис. 16

Рис. 15. Спектр квантового выхода в слоях полисопряженных полимеров⁶⁰: 1 — полихлорцикlopентен, 2 — полифенилацетилен, 3 — полидифенилацетилен, 4 — полидифенилбутадиин

Рис. 16. Замедление кинетики фоторазряжения ЭФ-слоев при удалении растворителя (четыреххлористый углерод) из полифенилацетиlena⁶⁴; Et — освещенность (отн. ед.) 1, 3 — исходные слои (1 — 11, 3 — 3 мкм), 2—4 — после удаления растворителя соответственно

ПФАЦ не обладают ЭФ-чувствительностью в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Присутствие в пленках полимера некоторого количества растворителя приводит к появлению ЭФ-чувствительности, причем только у положительно заряженных слоев ПФАЦ (рис. 16). Тонкие (3 мкм) слои ПФАЦ после удаления растворителя из слоя имеют значительную ЭФ-чувствительность (рис. 16).

ЭФ-слои на основе полиметилэтиллипиридина (ПМЭП)^{11, 64} характеризуются асимметрией предельного потенциала и кинетики темновой релаксации, а также кинетики фоторазряжения. Слои обладают чувствительностью только при отрицательном поверхностном заряде, что свидетельствует о доминирующем *n*-типе носителей заряда в слоях. Величина ЭФ-чувствительности не зависит от молекулярной массы, не зависит она также и от различной обработки (температура полимеризации 300° С; выделены полимеры, растворимые и не растворимые в бензоле). Слои обладают ЭФ-чувствительностью в УФ-области спектра <400 нм; при этом величина чувствительности на порядок ниже, чем у слоев ПФА (рис. 15). Низкая величина ЭФ-чувствительности естествен-

но объясняется высокой эффективностью конкурирующего процесса — люминесценции.

Полимеры с двойной системой сопряжения. ЭФ-чувствительность слоев ПДФБ, полученных методом полива из раствора, зависит от соотношения звеньев x и y в структуре (рис. 14, б). Общей закономерностью во всем диапазоне изменения исходных компонент является асимметрия потенциала: положительный потенциал значительно превышает отрицательный. Величина ЭФ-чувствительности меняется сложным образом: при $x > y$ она низка, проходит через максимум при $x=y$ и понижается при $x < y$. Положительный предельный потенциал

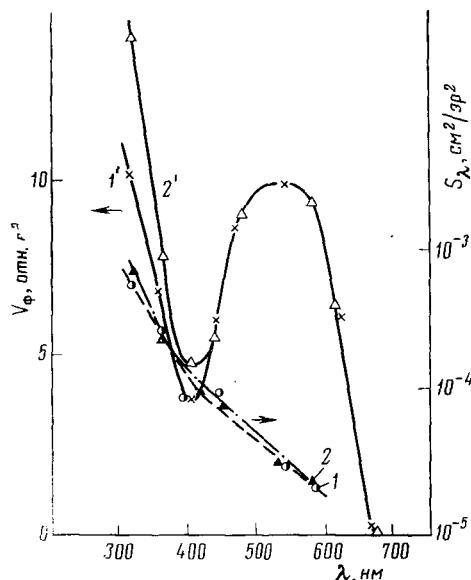


Рис. 17. Спектры ЭФ-чувствительности (1, 2) и фото-ЭДС (1', 2') слоев полидифенилбутадиена, полученных из раствора (1) и испарением в высоком вакууме (2)⁴⁴

при этом возрастает. Слои обладают ЭФ-чувствительностью в широкой области спектра $< 600 \text{ нм}$ (рис. 15), имеют широкий максимум при 400—440 нм и второй максимум в более коротковолновой области.

Для слоев полифенилацетилена, полученных методом вакуумного напыления⁴⁴, характерно увеличение подвижности носителей заряда от значения $7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{в.сек}$, характерного для полученных поливом из раствора слоев, до $0,07$ — $0,01 \text{ см}^2/\text{в.сек}$ ^{45, 78}. Величина энергии, необходимой для рождения одной электронно-дырочной пары, как указывают авторы⁴⁵, зависит от природы полимера, его структуры и условий испарения и может достигать высоких значений (300—500 эВ), что указывает на сложный механизм генерации носителей заряда.

Сравнительное исследование спектров фото-ЭДС и ЭФ-чувствительности в двух типах слоев (полученных из раствора и вакуумным испарением) (рис. 17) показало, что их спектры практически совпадают и, таким образом, нет различия в квантовой эффективности генерации в таких слоях. Важным достоинством слоев, полученных методом вакуумного напыления, остается высокое оптическое качество, сопоставимое с качеством неорганических стеклообразных фотопроводниковых пленок типа селена.

В заключение отметим еще одно различие в свойствах слоев — различие кинетических характеристик фотопроводимости и поляризационных явлений (рис. 18). Немонотонное установление стационарного фототока (режим поперечной фотопроводимости) при первом освещении и

наличие токов деполяризации характерны для высокоомных как неорганических⁷⁹, так и органических^{80, 81} соединений, хотя и не наблюдались для целого ряда веществ, в частности для ряда органических красителей⁸². В слоях ПДФБ двух рассматриваемых типов эти явления проявляются достаточно четко, что видно из приведенных на рис. 18 кинетических кривых⁴⁴. При наложении электрического поля наблюдается снижение темнового тока поляризационной природы, более медленное для слоев, полученных из раствора. Для этих же слоев величина темнового тока на порядок выше, чем для слоев, полученных вакуумным

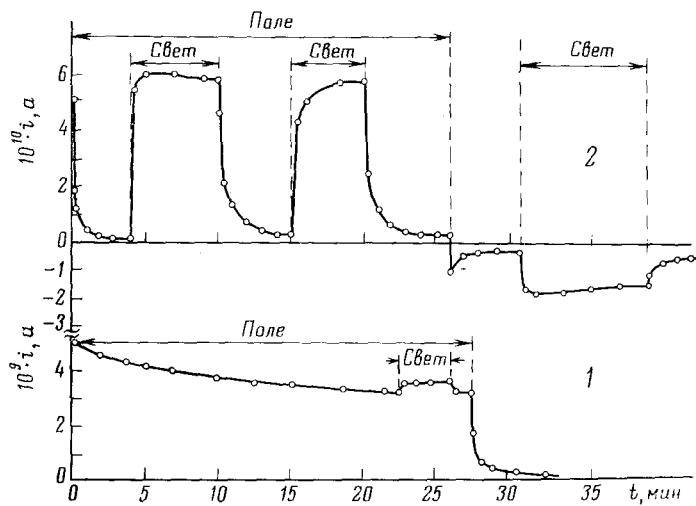


Рис. 18. Кинетика фотопроводимости слоев ПДФБ, полученных из раствора (1) и испарением в высоком вакууме (2)⁴⁴

напылением, что коррелирует с пониженной «памятью» в ЭФ-режиме. Далее при наложении первого светового П-импульса на слой, находящийся в электрическом поле, фототок достигает стационарного значения, проходя через максимум, хотя при последующих экспонирований стационарный ток устанавливается монотонно (кривая 2). Монотонный ход кривой наблюдается также для другого типа слоев ПДФБ (кривая 1). При снятии поля с образца (кривая 2) наблюдается ток деполяризации, при последующем экспонировании — фототок деполяризации. Для другого типа слоев деполяризационные эффекты не обнаружены.

Отметим, что оба типа слоев имеют дырочную проводимость, что установлено по знаку фото-ЭДС и характеру кривых фоторазряжения в ЭФ-режиме. Приведенные выше релаксационные характеристики⁴⁴ получены при поперечной фотопроводимости слоев в поле 10^4 в/см. В ЭФ-режиме (продольная фотопроводимость) в полях $2 \cdot 10^5$ в/см столь медленные кинетические эффекты не проявляются, хотя склонность к поляризационным эффектам может быть ответственна за понижение ЭФ-чувствительности при уменьшении величины поля.

3. Полимеры с сопряженными связями углерод — азот

Полимеры данного класса имеют электропроводность $10^{-10} \div 10^{-13}$ ом⁻¹·см⁻¹. Их ЭФ-свойства изменяются в широких пределах в зависимости от молекулярной и надмолекулярной структур⁵⁰. При этом

кривые световой релаксации для слоев как на основе мономеров, так и полимеров имеют два участка — с быстрой и медленной кинетикой релаксации и довольно значительной величиной остаточного потенциала.

Слои на основе мономеров — бензальанилина, 2,3-дифенилхиноксалина и дibenзаль — *n*-фенилендиамина имеют низкие предельные напряженности электрического поля и не показывают заметного фотоэффекта. Введение в бензальанилинベンзидиновой группировки или мета-замещенных бензольных колец приводит к значительному увеличению предельной напряженности поля (до 20 в/мкм). Одновременно появляется ЭФ-чувствительность в УФ-области спектра. Наибольшая величина квантовой эффективности $1,5 \cdot 10^{-5}$ квант⁻¹.

Слои на основе полишиффовых оснований имеют предельную напряженность, изменяющуюся в широких пределах (10—200 в/мкм). Почти все синтезированные полимеры имеют ЭФ-чувствительность в УФ-области спектра. Ее величина так же, как и для мономеров, возрастает при введении в бензальанилинベンзидиновой группировки или мета-замещенных бензольных колец. Наибольшей величиной светочувствительности обладают полимеры, полученные из *n*-фенилендиамина и бензила с избытком диамина (квантовая эффективность $1 \cdot 10^{-4}$ квант⁻¹); тогда как для полимеров, полученных с избытком бензила, она ниже ($4 \cdot 10^{-5}$ квант⁻¹). Величина ЭФ-чувствительности практически не зависит от длины молекулярной цепи и сильно зависит от степени регулярности надмолекулярной структуры: для ряда полимеров в кристаллическом состоянии она на порядок выше, чем в аморфном. Следует отметить, что гидрирование также приводит к появлению светочувствительности у аморфных полимеров, а блок-сополимеризация как повышает, так и понижает светочувствительность исходных полимеров.

Отметим особенность рассмотренных мономерных и полимерных слоев, состоящую в наличии «памяти» предыстории слоя. При этом в отличие от известных случаев «памяти» органических фотопроводников, характеризующейся монотонной зависимостью светочувствительности, для полимерных фотопроводников данного класса она имеет экстремальный характер. Например, предельный потенциал и ЭФ-чувствительность слоев «памяти», число циклов зарядение — экспонирование. При этом для них светочувствительность проходит через максимум ⁵⁰.

Наблюдаемые закономерности влияния молекулярной и надмолекулярной структур на величину фотопроводимости могут быть интерпретированы в рамках следующих общих представлений. Величина фототока зависит от условий генерации, переноса и рекомбинации носителей заряда, причем все три стадии могут зависеть от молекулярной и надмолекулярной структур. В частности, усиление делокализации электронов по цепи сопряжения молекулы и увеличение степени регулярности надмолекулярной структуры должны, улучшая условия переноса, приводить к повышению светочувствительности. Как было показано выше, светочувствительность действительно повышается при увеличении степени регулярности структуры (переход от аморфного к кристаллическому состоянию).

Что касается возможного влияния молекулярной структуры, то его характер более сложен. Наблюданное экспериментально увеличение квантовой эффективности полимеров при ослаблении делокализации электронов по цепи сопряжения (прежде всего введениемベンзидиновой группировки и мета-замещенных бензольных колец), по-видимому, связано с повышением эффективности генерации электронно-дырочных пар, идущей через экситонную стадию. Происходящее в этом случае ухудшение условий переноса свободных носителей, вероятно, не явля-

ется определяющим для ЭФ-чувствительности вследствие наличия сильного электрического поля, обеспечивающего значительную величину перемещения носителей даже при их малой подвижности. Однако регулярность структуры в случае экситонной генерации может существенно изменять длину диффузии экситонов, понижая вероятность их распада, сопровождающегося генерацией свободных носителей, и тем самым активно влияя не только на стадию переноса, но и на стадию фотогенерации носителей заряда.

IV. СПЕКТРАЛЬНАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

Спектральная сенсибилизация полимеров представляет значительный интерес не только с практической, но и с теоретической точки зрения^{55, 83-87}. Существующие в настоящее время гипотезы о механизме спектральной сенсибилизации опираются на две альтернативные возможности протекания процесса⁸⁸⁻⁹⁰: передачу от молекулы красителя к фотопроводнику энергии возбуждения, под действием которой в последнем появляется свободный носитель заряда, или передачу фотоэлектрона возбужденной молекулой красителя. В настоящее время отсутствуют однозначные экспериментальные доказательства в пользу того или другого механизма. Однако можно полагать, что если в веществе с экситонной генерацией фотоносителем работает механизм передачи энергии возбуждения, то спектральную сенсибилизацию можно рассматривать как энергетическую «накачку» сенсибилизируемого фотопроводника энергией, поглощаемой красителем; при этом квантовый выход η в области сенсибилизации будет определяться значением η сенсибилизируемого фотопроводника. Органические полимерные фотопроводники с экситонной генерацией фотоносителей в этом случае находятся в очень невыгодных условиях, так как у них квантовый выход внутреннего фотоэффекта в видимой области спектра низок, что обусловлено причинами принципиального характера, вытекающими из экситонного механизма генерации⁹⁰. Условия диссоциации экситонов могут быть облегчены и квантовый выход повышен путем создания на основе исходных полимеров комплексов с переносом заряда (КПЗ).

При изучении сенсибилизации представляют интерес два крайних случая, различающихся концентрацией молекул красителя по отношению к сенсибилизируемому полимеру или КПЗ на его основе. Первый случай — высокие концентрации красителей. Рассмотрению этого случая посвящено наибольшее количество работ, и в настоящее время получены обширные данные по квантовому выходу генерации фотодырок комплексов на основе поливинилкарбазола (ПВК) при сенсибилизации триарилметановыми, пириллиевыми красителями, монометинцианинами, trimetinцианинами^{1, 91}. Величина квантового выхода в области сенсибилизации достигает 50 %. Однако использование больших концентраций красителя и КПЗ приводит к гетерофазности системы, обычно появляется опалесценция и уменьшается разрешение. Такая система не обладает важными для применений в фототермопластическом ЭФ-процессе термомеханическими свойствами.

Указанные недостатки могут быть устранены снижением концентрации КПЗ и красителей (второй случай), но при этом характер явления может существенно измениться. Как и в первом случае, создание комплексов и сенсибилизация ПВК красителями вызывает существенное повышение ЭФ-чувствительности ПВК⁹² (рис. 19). Для рассмотрения природы эффекта обратимся к рис. 20, на котором приведены спект-

ры поглощения и спектральная светочувствительность оптически однородных слоев ПВК, его комплексов и их слоев, сенсибилизованных родамином B^{93} . Как видно из рис. 20, КПЗ обладает более широкой областью поглощения по сравнению с исходным полимером и значительно большей светочувствительностью (кривая 3). Следует лишь отметить, что эффективность по отношению к поглощенной энергии в мак-

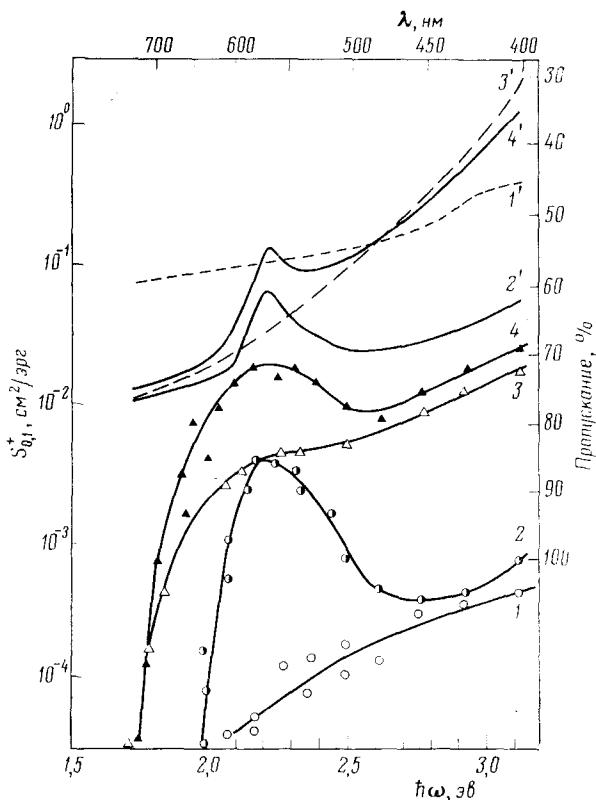


Рис. 19. Спектры ЭФ-чувствительности слоев ПВК (1) и комплекса с переносом заряда ПВК — ТНФ (3), 2, 4 — соответствующие слои сенсибилизированы родамином B ; 1'—4' — спектры пропускания слоев 1—4 соответственно⁹² ($S_{0,1}$ — спектральная чувствительность в абсолютных энергетических единицах)

симуме не превышает 20% (с учетом отражения). Сенсибилизация родамином B в ~ 15 раз увеличивает светочувствительность полимера и в 5 раз — светочувствительность его КПЗ. Значения абсолютного квантового выхода внутреннего фотоэффекта в максимуме поглощения 567 нм (при наложении электрического поля $7 \cdot 10^5 \text{ в/см}$) составляют:

Слой	ПВК	КПЗ	КПЗ
		сенсибилизация родамином B	
$\eta, \%$	~ 1	3,3	1,1
			3,6

Таким образом, эффективность сенсибилизации, определяемая как отношение η в максимуме сенсибилизации к η исходного полимера, несмотря на различную исходную величину η сохраняется постоянной и близкой к 100%. Полученное соотношение указывает, что механизм спектральной сенсибилизации в рассматриваемом случае экситонной

генерации обусловлен энергетической «накачкой» полимера красителем. Поэтому в обоих рассмотренных случаях сенсибилизации ее эффективность следует считать предельной, а светочувствительность — ограниченной только долей поглощенной в слое энергии.

Заметим, что, как отчетливо видно из экспериментальных данных (рис. 20, кривые 3, 4), введение красителя приводит к повышению кван-

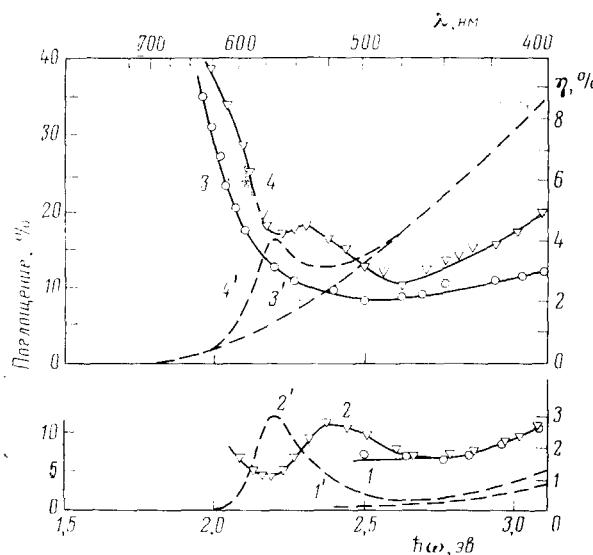


Рис. 20. Спектры квантового выхода (η — абсолютный квантовый выход носителей заряда на 1 квант, %) внутреннего фотоэффекта (1—4) и спектры поглощения (1'—4') для ПВК (1, 1'), ПВК, сенсибилизированного родамином В (2, 2'), КПЗ ПВК — ТНФ (3, 3'), КПЗ ПВК — ТНФ, сенсибилизированного родамином В (4, 4')⁹³, концентрация красителя — 0,28 мол.%, триинитрофлуоренона — 3,2 мол.%

тowego выхода не только в области сенсибилизации КПЗ, но и в более коротковолновой области, что может служить указанием на комплексообразование в системе ПВК — краситель. В этом плане сенсибилизация ПВК красителями открывает путь повышения квантового выхода в области спектра, значительно более широкой в коротковолновой части по сравнению со спектром поглощения красителя-сенсибилизатора.

V. ИНЖЕКЦИОННАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

Повышение светочувствительности и расширение ее области для полимерных фотопроводников могут быть осуществлены инжекционной сенсибилизацией, основанной на явлении фотоинжекции в пленочных гетероструктурах. Принцип построения гетероструктур с ЭФ-чувствительностью обеспечивает возможность управления свойствами слоев в направлении расширения спектральной области чувствительности, повышения памяти, а также обеспечивает возможность термопластической визуализации скрытого изображения при наличии соответствующих термомеханических свойств компонента, не несущего функции фотоге-

нерации⁹⁴. Из всех перечисленных направлений особенно интересен случай высокой светочувствительности, реализуемый при наличии фотоинжекции носителей, обеспечивающей их перенос через гетероструктуру.

Существующая в настоящее время гетероструктура с ЭФ-чувствительностью построена на неорганических системах, ибо, как правило, органический компонент создает потенциальный барьер, препятствующий инжекции⁹⁵. Исключение в этом отношении представляет система, содержащая селен и ПВК^{96, 97}, однако в ней инжекция была обнаружена только из гетерофазного селена *p*-типа, что не обеспечивало высокого разрешения.

В последнее время исследованы гетероструктуры высокого разрешения на основе аморфных форм селена и термопластические композиции на основе ПВК⁹⁴. Гетероструктуры выполнены на стеклянных плашайбах с проводящим слоем двуокиси олова, на которые нанесены последовательно слои селена толщиной $0,1 \div 0,3 \text{ мкм}$ *n*- и *p*-типов и ПВК. Исследование темновых ЭФ-свойств описанных гетероструктур показало, что при отрицательном поверхностном заряде, соответствующем случаю инжекции дырок в ПВК, величина предельной напряженности поля для нее ($3 \cdot 10^5 \text{ в/см}$) соответствует наблюдаемой для слоев селена, а время темновой релаксации соответствует таковому для слоев ПВК. Указанное сохранение свойств (в отличие, например, от гетероструктур селен — полистирол⁹⁵) свидетельствует об отсутствии при наложении поля (определенной полярности) энергетического барьера на внутренней границе гетероструктур. Отсутствие барьера существенно для обеспечения возможности переноса генерированных в селене носителей через гетероструктуру и может быть, по предварительным данным ЭПР, связано с образованием на границе селен — ПВК комплекса с переносом заряда. В самом деле, с одной стороны, известна способность полициклических ароматических систем, в том числе ПВК, образовывать комплексы с переносом заряда с электронными акцепторами, а с другой,— характерная для атомов с незаполненной внешней электронной оболочкой — способность присоединять к электронной оболочке добавочный электрон (у селена не заполнена *p*-оболочка).

Форма кривых фоторазряжения подтверждает наличие фотоинжекции дырок и отсутствие инжекции электронов. При этом инжекция наблюдается как из *p*-, так и из *n*-селена, что обусловлено смешанным характером проводимости форм селена. В любом случае сначала в селене идет фотогенерация электронно-дырочной пары, затем инжекция через границу преимущественных для ПВК носителей (дырок) и дальнейший их транспорт по ПВК.

Светочувствительность гетероструктуры существенно превышает светочувствительность ПВК и в области сильного поглощения практически соответствует светочувствительности слоев селена, снижаясь при увеличении длины волны за счет уменьшения поглощения энергии (рис. 21), а квантовый выход η соответствует η для аморфных форм селена во всей исследованной области спектра. Данные рис. 21 получены при величине поля $3 \cdot 10^5 \text{ в/см}$. Величина светочувствительности сильно зависит от поля во всей области спектра, при этом в отличие от ПВК для гетероструктуры существует критическое поле $\approx 6 \cdot 10^4 \text{ в/см}$, ниже которого светочувствительность отсутствует. Если считать, что ловушки в ПВК мелкие и, следовательно, при фоторазряжении не возникает объемного заряда, пороговое поле может быть интерпретировано как поле, необходимое для обеспечения фотоинжекции носителей заряда из селена в ПВК. Зависимость от поля светочувствительности естественно объясняется для *n*-селена зависимостью η от поля⁶⁰, а для

p-селена, по-видимому, связана с зависимостью от величины поля условий транспорта носителей.

Таким образом, наличие фотоинжекции в рассмотренных гетероструктурах позволяет сочетать высокую светочувствительность селена

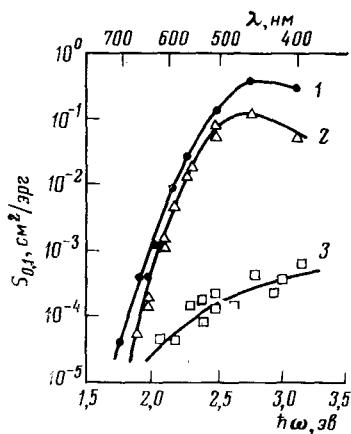


Рис. 21. Спектры ЭФ-чувствительности слоев ПВК (толщиной 2 мкм) при инжекционной сенсибилизации селеном⁹⁴: 1 — *p*-Se (0,2 мкм), 2 — *n*-Se (0,3 мкм), 3 — без Se

с хорошими термомеханическими свойствами композиций на основе ПВК, что обеспечивает при высокой светочувствительности разрешение элемента с размером, не превышающим длину волны видимого света.

VI. КВАНТОВЫЙ ВЫХОД И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ

Систематическими исследованиями показано принципиальное различие спектров квантового выхода внутреннего фотоэффекта полимерных фотопроводников и классических полупроводниковых кристаллов типа германия и кремния. Если для указанных полупроводниковых кристаллов квантовый выход (представляющий собой число свободных носителей заряда, созданных одним поглощенным квантам) в значительной области энергий квантов постоянен и близок к 100% вплоть до границы поглощения, то для полимерных фотопроводников он близок к нулю в области границы поглощения и увеличивается в глубину полосы поглощения⁶⁰. Определяющую роль в появлении структуры спектра квантового выхода играет фотогенерация носителей заряда в широкой области энергий квантов через состояние кулоновски связанный электронно-дырочной пары (экситона). Вероятность разделения пары зависит от кинетической энергии электрона, поглотившего квант, и от скорости потери этой энергии. Обратная рекомбинация электрона со «своей» дыркой или «своим» ионом, приводящая к нефотоактивному поглощению, происходит вследствие снижения кинетической энергии электрона до уровня тепловой раньше, чем электрон выйдет за пределы сферы кулоновского поля партнера, в которой энергия притяжения электрона превышает уровень $3/2 kT$. Внешнее электрическое поле облегчает протекание процесса фотогенерации, понижая кулоновский барьер и увеличивая тем самым вероятность ухода носителя (эффект Френкеля — Пула).

Рассмотрим спектры квантового выхода внутреннего фотоэффекта монокристаллов антрацена, полисопряженных полимеров одинаковой с антраценом электронной природы (полимеры ацетиленового ряда) и

насыщенных полимеров, одинаковых по составу с антраценом (полистирол и другие полимеры винилового ряда).

Уникальные возможности для исследований абсолютного квантового выхода внутреннего фотоэффекта обеспечивает ЭФ-режим. Для его осуществления на поверхности слоя, расположенного на проводящей подложке, создают ионный контакт. Плотность ионного заряда, создаваемого при ионизации молекул воздуха, достигает 10^{12} см^{-2} при среднем межионном расстоянии 100 Å. Такой контакт обеспечивает оптическую прозрачность во всей исследованной области спектра, предельно возможные напряженности электрических полей, не лимитируемых ввиду отсутствия продольной проводимости «слабыми местами» слоя, и позволяет получить токи насыщения для веществ с низкой подвижностью носителей заряда, каковыми являются исследуемые фотопроводники. Кроме того, ионный контакт обеспечивает практически полное исключение внешнего фотоэффекта в УФ-области спектра, который ограничивается сильными полями возникающего двойного электрического слоя, достигающими 10^6 в/см .

Число созданных светом носителей заряда n связано с изменением потенциала слоя ΔV при полном собирании носителей соотношением

$$n = \epsilon \cdot \Delta V / 4\pi d e |_{\Delta V \rightarrow 0},$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость, d — эффективная толщина слоя. Условие $\Delta V \rightarrow 0$ обеспечивает квазистационарность потенциала. Одна из основных сложностей при использовании ЭФ-методики состоит в доказательстве наличия полного собирания носителей; может быть использовано несколько доказательств этого:

1) Наличие линейного участка на кривой фоторазряжения.

2) Прямой расчет величин сдвига носителей. Так, для монокристаллических слоев антрацена толщиной 15—20 мкм был обеспечен 100%-ный коэффициент собирания для электронов и дырок⁵¹. Подвижность дырок $\mu_g = 5 \cdot 10^{-1} \text{ см}^2/\text{м}\cdot\text{сек}$; $E = (2 \div 20) \cdot 10^4 \text{ в}\cdot\text{см}^{-1}$; $d = 20 \text{ мкм}$, время пролета дырок $t_{\text{пр}} = d/\mu E = (2 \div 20) \cdot 10^{-8} \text{ сек}$ намного меньше, чем $\tau_g = 3 \cdot 10^{-5} \text{ сек}$ (τ_g — время жизни дырок); подвижность электронов $\mu_e = 3 \cdot 10^{-1} \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$; время пролета электронов $t_{\text{пр}} = (3 \div 30) \cdot 10^{-8} \text{ сек} \ll \ll \tau_e = 2 \cdot 10^{-6} \text{ сек}$.

Для слоев полистирола (ПС) имеем: $\mu_g = 10^{-4} \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$, $E = (4 \div 15) \cdot 10^5 \text{ в/см}$, $d = 0,3 \text{ мкм}$, $t_{\text{пр}} = (2 \div 8) \cdot 10^{-7} \text{ сек} < \tau_g = 1 \cdot 10^{-6} \text{ сек}$ (оценка в ЭФ-режиме по μt при $\eta = 100\%$). Для слоев полиацетилена, $\mu = 5 \cdot 10^{-4} \div 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$, что также обеспечивает полное собирание носителей.

3) Если известно, что в области сильного поглощения обеспечено 100%-ное собирание носителей, то в области слабого поглощения, которое смягчает условия собирания, оно также будет полным. Понижение фоточувствительности при уменьшении коэффициента поглощения обусловлено в этом случае только изменением условий генерации.

Доказательством полного собирания может служить также экспериментальное получение в области сильного поглощения значения η , близкого к 100%.

Для исключения влияния объемного заряда при измерении $\eta(E)$ получали семейство кривых фоторазрядки при различных начальных потенциалах. Следует отметить, что при наличии зависимости $\eta(E)$ даже в области полного собирания ($\mu t E = d$) не наблюдается линейного участка кривой фоторазрядки (ток не насыщен).

Для антрацена спектр η в области энергий квантов $\hbar\omega$, меньших ширины запрещенной зоны $E_g = 3,9 \text{ эв}$, связан с диффузией молекуллярных

екситонов (малого радиуса) к поверхности и соответствует спектру оптического поглощения (рис. 22). В области $\hbar\omega > E_g$ значение η возрастает с увеличением $\hbar\omega$. В обеих областях фотогенерация контролируется электрическим полем (рис. 23). Влияние поля не может быть связано с изменением условий рекомбинации свободных носителей, так как нет зависимости квантового выхода от плотности ионизации в пределах пяти порядков (рис. 24), а изменение заполнения центров генерации с изменением напряженности поля в области $\hbar\omega < E_g$ привело бы к понижению η при увеличении поля.

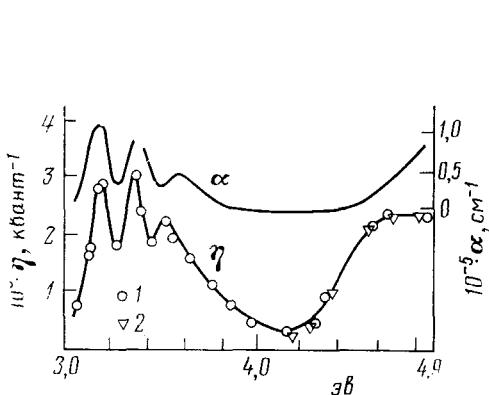


Рис. 22

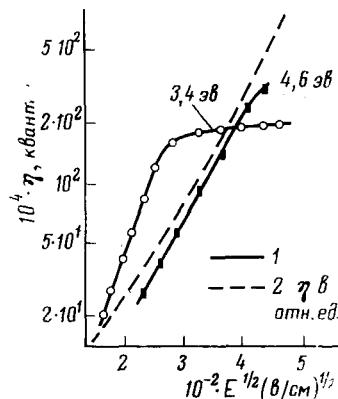


Рис. 23

Рис. 22. Спектры поглощения α и квантового выхода η для моноцирсталического слоя антрацена^{51, 61}; 1 — дырки, 2 — электроны; $E = 2 \cdot 10^5$ в/см

Рис. 23. Зависимость квантового выхода для слоя антрацена от величины электрического поля⁶⁰; 1 — экспериментальные, 2 — расчетные данные

Эффект поля в области молекулярных экситонов указывает на существование промежуточного состояния при образовании свободных носителей в результате взаимодействия экситона с центром (в антрацене это может быть кислород), обладающим большим электронным сродством и ослабляющим электронно-дырочное взаимодействие кулоновски связанный электронно-дырочной пары. Вероятность ухода одного из носителей пары от неподвижного (при взаимодействии с центром) или подвижного партнера определяется электрическим полем (рис. 23). Существует пороговая энергия кванта $\hbar\omega \sim E_g$, выше которой первично возникающая пара имеет конечную вероятность образовать свободные носители за счет избыточной энергии, равной $\hbar\omega - E_g$. Поэтому в этой области η не зависит от коэффициента поглощения α и возрастает с увеличением $\hbar\omega$. В области $\hbar\omega < E_g$ для покрытия дефицита энергии необходимо передать паре дополнительную энергию, которая в рассматриваемом случае черпается от решетки кристалла (центров генерации). Для реализации этого механизма связанный пары (экситон) должна быть подвижной, если центры генерации находятся в основном в приповерхностной области. Различие в зависимости η от поля в двух рассмотренных областях: наличие насыщения и иной наклон $\eta(E)$ при выполнении в широкой области значений E закона Френкеля — Пула $\lg \eta \sim E^{1/2}$ — в рассматриваемой модели можно объяснить ограниченностью числа центров генерации, так что все взаимодействующие с центрами экситоны в полях $2 \cdot 10^5$ в/см дают свободные носители. Изме-

нение наклона прямой $\eta(E)$ обусловлено изменением постоянной в уравнении Френкеля — Пула: в области $\hbar\omega < E_g$ носители уходят от неподвижного центра (в этой области подвижны только дырки), в области $\hbar\omega > E_g$ — происходит взаимное расхождение носителей ($\eta_s \approx \eta_d$).

Полиацетилены (рис. 25 — полидифенилбутадиин) и полимеры винилового ряда (рис. 26 — полистирол) в аморфном состоянии также характеризуются значением η , возрастающим при увеличении $\hbar\omega$ и E .

Рис. 24. Зависимость квантового выхода для слоя антраце на от плотности ионизации⁹⁵, $E = 2 \cdot 10^5$ в/см; 1 — 3, 4; 2 — 4,1 эВ

Рис. 25. Спектры поглощения α и квантового выхода η для слоя ПДФБ⁹⁵

Рис. 26. Спектр поглощения α и квантового выхода η для слоя полистирола¹⁵

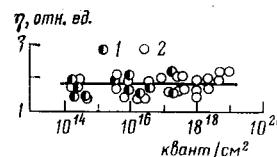


Рис. 24

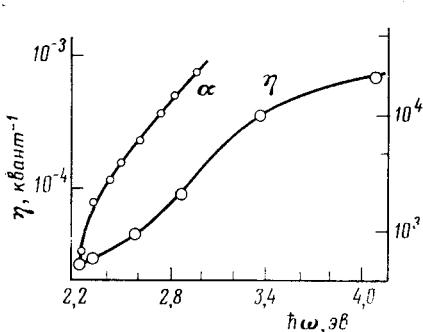


Рис. 25

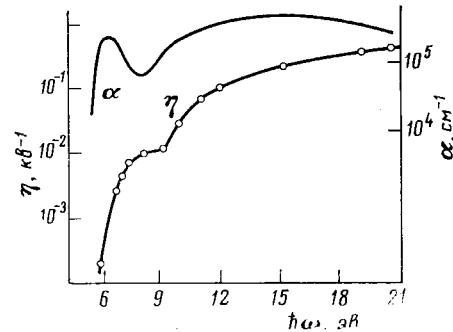


Рис. 26

Наибольшая величина η для ПДФБ по порядку величины совпадает с таковой для молекулярных кристаллов (более подробно этот вопрос рассмотрен в⁶⁰).

Полученные зависимости указывают на существование в молекулярных кристаллических и аморфных фотопроводниках экзитонных эффектов, приводящих к существованию широкой краевой области нефотоактивного поглощения. Вероятность разрыва первично возникающих при поглощении кванта света связанных состояний зависит от структуры фотопроводника, что открывает возможность структурной сенсибилизации фотоэффекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Мыльников, Успехи химии, 43, 1821 (1974).
2. С. И. Переображенова, И. Г. Орлов, М. И. Черкашин, Там же, 44, 602 (1975).
3. З. В. Звонкова, Докт. дисс., НИФХИ им. Л. Я. Карпова. М., 1970.
4. R. B. Commissoli, G. S. Lozier, D. A. Ross, RCA Rev., 33, 406 (1972).
5. P. M. Cassiers, IEEE Trans. on Electron Dev., ED 19, 524 (1972), РЖ Физ., 1972, 9Д1055.
6. С. Г. Гренишин, Ю. А. Черкасов, в сб. III Всес. совещ. по органич. полупроводникам, Киев, 1971, стр. 122.
7. Ч. Н. Р. Rao, Электронные спектры в химии, «Мир», М., 1966, стр. 66.
8. I. H. Merz, Dissert., Zürich, 1963. РЖ Хим., 1964, 12Б59.
9. Е. М. Шусторович, Ж. структ. химии, 6, 123 (1965).
10. I. Ooshika, J. Phys., Soc. Japan, 12, 1246 (1957).
11. М. И. Черкашин, Докт. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1970.

12. Ю. А. Черкасов, Л. Н. Винокурова, М. И. Черкашин, в сб. III Всес. совещ. по органическим полупроводникам, Киев, 1971, стр. 37.
13. Ю. А. Черкасов, И. И. Соловьева, Л. Н. Винокурова, в сб. III Всес. конф. по спектроскопии вакуумного ультрафиолета, Харьков, 1972, стр. 202.
14. Л. Н. Винокурова, Ю. А. Черкасов, П. П. Кисилица, Опт. и спектр., 27, 805 (1973).
15. Ю. А. Черкасов, Л. Н. Винокурова, О. М. Сорокин, В. А. Бланк, Физика тв. тела, 11, 1977 (1969).
16. Л. Н. Винокурова, С. Г. Гренишин, Ю. А. Черкасов, в сб. Электрофотография и магнитография, «Минтис», Вильнюс, 1972, стр. 239.
17. I. G. Carter, J. Chem. Phys., 44, 2266 (1966).
18. R. H. Partridge, Там же, 47, 4223 (1967).
19. I. T. Shapiro, R. P. Modden, J. Opt. Soc. Am., 58, 771 (1968).
20. О. М. Сорокин, В. А. Бланк, Оптико-механич. пром-сть, № 6, 37 (1969).
21. N. Swanson, C. I. Powell, J. Chem. Phys., 39, 630 (1963).
22. S. Onari, J. Phys. Soc. Japan, 26, 500 (1969).
23. R. H. Partridge, J. Chem. Phys., 49, 3656 (1968).
24. Ю. А. Черкасов, в сб. III Всес. совещ. по органическим полупроводникам, Киев, 1971, стр. 34.
25. В. И. Веденеев, Л. В. Гуревич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. Справочник, Изд-во АН СССР, М., 1962, стр. 178, 180.
26. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбиталей, «Мир», М., 1965, стр. 185.
27. В. Л. Броуде, Г. В. Климуцева, А. Л. Либерман, М. И. Оноприенко, А. Ф. Прихолько, А. И. Шатеншнейдер, Спектры поглощения молекулярных кристаллов. Бензол и некоторые его гомологи, «Наукова думка», Киев, 1965, стр. 118.
28. A. A. Загрубский, Ф. И. Вилесов, Физика тв. тела, 9, 2300 (1971).
29. N. Geacintov, M. Pope, J. Chem. Phys., 50, 814 (1969).
30. C. N. Berglund, W. E. Spicer, Phys. Rev., 136, 1030 (1964).
31. W. E. Spicer, Там же, 154, 385 (1967).
32. А. Т. Вартанян, Оптико-механич. пром-сть, № 5, 3, (1970).
33. M. Schadt, D. F. Williams, Phys. Stat. Sol., 39, 223 (1970).
34. R. C. Nelson, J. Chem. Phys., 47, 4451 (1967).
35. W. Noddack, H. Meier, A. Haus, Z. Phys. Chem., 20, 233 (1959).
36. В. Ф. Гачковский, ДАН СССР, 133, 1358 (1960).
37. M. Leibowitz, A. Weinreb, J. Chem. Phys., 46, 4652 (1967).
38. В. Ф. Гачковский, Ж. структ. химии, 4, 424 (1963).
39. Д. Н. Шигорин, Проблемы физической химии, Госхимиздат, М., 1958, вып. 1, стр. 197.
40. M. Leibowitz, A. Weinreb, J. Chem. Phys., 45, 3701 (1966).
41. В. Ф. Гачковский, Ж. структ. химии, 8, 69 (1967).
42. В. Ф. Гачковский, ДАН СССР, 143, 150 (1962).
43. П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1959.
44. С. Г. Гренишин, Ю. А. Черкасов, Л. Г. Крейтор, М. И. Черкашин, М. Г. Чайсер, в сб. I Всес. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, Изд. Киевского ун-та, 1972, стр. 41.
45. А. А. Берлин, Н. А. Бах, Е. И. Меркулов, А. В. Ванников, М. И. Черкашин, И. М. Щербаков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2345.
46. Б. Э. Давыдов, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьев, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 759.
47. Азометины, сб., ред. Ю. А. Жданов, Изд-во Ростовского ун-та, 1967, стр. 72.
48. А. И. Якубчик, Б. И. Тихомиров, Ю. Н. Поляков, О. К. Трошкова, Высокомол. соед., 11, 2472 (1969).
49. Ю. Н. Поляков, Канд. дис., ЛГУ, Л., 1970.
50. Ю. А. Черкасов, А. И. Мыльникова, Ю. Н. Поляков, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 18, 196 (1973).
51. Ю. А. Черкасов, в сб. Органические полупроводники, Изд. Ин-т физики АН УССР, Киев, 1976, стр. 93.
52. G. Brieglib, Electron-Donator-Akzeptor — Komplexe, Springer — Verlag, Berlin, 1961.
53. H. Hoegl, G. Barchietto, P. Tap, Photochem. and Photobiol., 16, 335 (1972).
54. K. Kriz, Phot. Sci. Eng., 16, 58 (1972).
55. H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz, Photochem. and Photobiol., 16, 353 (1973).
56. W. J. Wagner, E. L. Gashner, Phot. Sci. Eng., 14, 205 (1970).
57. M. Lardon, Moll. Cryst., 2, 241 (1967).
58. E. Heilbrommer, J. Chem. Soc., 1962, 2611.
59. Е. М. Шусторович, Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи, «Наука», М., 1967, стр. 24.
60. Ю. А. Черкасов, Изв. вузов, Физика, 1976, 86.

61. С. Г. Гренишин, Ю. А. Черкасов, Л. Н. Винокурова, Н. Б. Захарова, А. И. Мыльникова, в сб. Международ. конгресс по фотографической науке, «Наука», М., 1970, секция Е, стр. 240.
62. Н. Б. Захарова, Ю. А. Черкасов, в сб. Электрофотография и магнитография, «Минтис», Вильнюс, 1972, стр. 267.
63. Л. Н. Винокурова, С. Г. Гренишин, Ю. А. Черкасов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 13, 299 (1968).
64. Ю. А. Черкасов, П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, М. Г. Чаусер, в сб. III Всес. совещ. по органическим полупроводникам, Киев, 1971, стр. 58.
65. Ю. А. Черкасов, Н. Б. Захарова, Г. Я. Зеликина, Е. А. Сидорова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 14, 103 (1969).
66. С. Г. Гренишин, Ю. А. Черкасов, в сб. Международн. конгресс по фотографической науке, Дрезден, 1974, т. 2, стр. 153.
67. Ю. А. Черкасов, Л. Н. Винокурова, П. П. Кисилица, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 18, 296 (1973).
68. С. Г. Гренишин, И. Л. Кисловский, Ю. А. Черкасов, Там же, 15, 372 (1970).
69. H. I. Wintle, A. Charlesby, Photochem. and Photobiol., 1, 231 (1962).
70. H. I. Wintle, Там же, 3, 249 (1964).
71. M. Kryszewski, A. Szymanski, A. Wlochowicz, J. Polymer Sci., C, 6, 3921 (1968).
72. M. Ofran, N. Oron, A. Weinreb, J. Chem. Phys., 48, 4805 (1968).
73. M. Ofran, N. Oron, A. Weinreb, Там же, 49, 960 (1968).
74. M. Ofran, N. Oron, A. Weinreb, Там же, 50, 3131 (1969).
75. K. Morimoto, Y. Hayashi, A. Inami, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1651 (1963).
76. E. N. Coppage, R. G. Kepler, Trans. on Nucl. Sci., 13, 127 (1966).
77. L. A. Vermeulen, H. J. Wintle, D. A. Nicodemo, J. Polymer Sci., A9, 543 (1971).
78. И. А. Драбкин, В. И. Царюк, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Г. Чаусер, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин, Высокомол. соед., 10A, 1727 (1968).
79. Д. М. Каминкер, Ж. экспер. теор. физики, 10, 145 (1940).
80. А. А. Авдеенко, Т. Л. Добровольская, Ю. В. Набойкин, Физ. тв. тела, 10, 1579 (1968).
81. A. G. Chynoweth, W. G. Schneider, J. Chem. Phys., 22, 1021 (1954).
82. А. Т. Вартанян, в сб. Памяти акад. П. П. Лазарева, Изд-во АН ССР, М., 1956, стр. 30.
83. Y. Hayashi, M. Kuroda, A. Inani, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1660 (1966).
84. H. Sato, M. Ikeda, J. Appl. Phys., 43, 4108 (1972).
85. Г. Рыбалко, Я. Адамонте, И. Сидаровичус, П. Кацяускас, в сб. XIII Республ. научно-техн. конф., 1973, вып. 13; Вильнюс, стр. 272.
86. Л. И. Ниунько, И. Б. Сидаровичус, В. Г. Усс, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 19, 127 (1974).
87. Г. Рыбалко, Я. Адамонте, А. Людовикевичус, И. Сидаровичус, В. Гайдялис. Успехи научн. фотогр., 17, 203 (1976).
88. И. А. Акимов, Там же, 17, 43 (1976).
89. H. Meier, Spectral Sensitization, Focal Press, London — N. Y., 1968.
90. F. Dörr, Spectrale Sensibilisierung, in Die photographische Empfindlichkeit, Bd 3, Akad. Verlages, Frankfurt/M, 1968, S. 1021.
91. M. Ikeda, H. Sato, K. Morimoto, I. Murakami, Phot. Sci. Eng., 19, 60 (1975).
92. Ю. А. Черкасов, А. Д. Лопатко, М. С. Бородкина, Т. В. Чельцова. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 20, 370 (1975).
93. Ю. А. Черкасов, Опт. и спектр., 39, 1140 (1975).
94. А. Д. Лопатко, Ю. А. Черкасов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 20, 228 (1975).
95. Ю. А. Черкасов, Докт. дисс., ГОИ им. Вавилова, Л., 1975.
96. P. I. Regensburger, Photochem. and Photobiol., 8, 429 (1968).
97. В. П. Миронова, И. З. Плавина, Г. И. Рыбалко, И. Б. Сидаровичус, в сб. Физические основы электрофотографии, Вильнюс, 1969, стр. 236.

Институт химической физики
АН ССР, Москва