

УДК 535.215

## ФОТОНИКА МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ — ОРГАНОАЦЕТИЛЕНИДОВ МЕДИ

*Мыльников В. С.*

Рассмотрены процессы, связанные с взаимодействием фотонов с металлоорганическими фотополупроводниками. Основное внимание удалено природе фотоэлектрических и оптических свойств органоацетиленидов меди, а также расшифровке их строения методами с использованием электромагнитного излучения. Показано, что металлорганические соединения можно рассматривать как новый класс полупроводниковых материалов, поскольку они обладают рядом свойств, типичных для неорганических и органических полупроводников.

Библиография — 74 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1872
II. Структура соединений . . . . .	1873
III. Оптические свойства . . . . .	1876
IV. Фотоэлектрические свойства . . . . .	1878
V. Связь между оптическими и фотоэлектрическими свойствами . . . . .	1880
VI. Фотоэффект и люминесценция . . . . .	1882
VII. Влияние паров и газов на полупроводниковые свойства . . . . .	1884
VIII. Сенсибилизация внутреннего фотоэффекта . . . . .	1885
IX. О применении металлорганических фотополупроводников . . . . .	1889

### I. ВВЕДЕНИЕ

История фотопроводимости, насчитывающая немногим более ста лет [1], убедительно показывает, что каждый существенный шаг вперед в исследовании и применении этого явления был связан с появлением новых фоточувствительных материалов со специфическими физико-химическими свойствами. Начало было положено исследованиями таких элементарных соединений, как германий и кремний; в дальнейшем в орбиту фотополупроводниковых материалов последовательно включались неорганические соединения типа  $A^3B^5$ ,  $A^2B^6$ ,  $A^2B^4C_2^5$ , стеклообразные, органические и другие полупроводники. Таким образом, четко прослеживается путь усложнения химической и энергетической структуры вновь открываемых полупроводниковых соединений.

В настоящем обзоре рассмотрен новый тип фотополупроводников — металлорганические соединения (МОС). Широкое разнообразие типов связей, обеспечиваемое за счет выбора соответствующих органических лигандов и металлов, позволяет предполагать наличие весьма интересных физических, в частности полупроводниковых, свойств в таких системах. Результаты исследования электронных процессов в металлорганических соединениях могут быть использованы для определения строения и энергетических параметров металлорганических твердых тел, выяснения механизма миграции энергии в них для поисков путей реализации в МОС сверхпроводимости при высоких температурах, для моделирования в сложных макромолекулярных системах биофизических процессов, протекающих с участием микроэлементов, для изучения механизмов каталитических реакций, идущих через промежуточно образую-

шиеся МОС. Эти исследования представляют интерес и в связи с перспективностью применения металлоганических материалов в различного рода полупроводниковых устройствах в оптоэлектронике, микроэлектронике, для изготовления электрофотографических слоев, печатных схем, диапозитивов, микрофильмов и т. п.

В настоящее время известно около ста металлоганических соединений, в которых обнаружен и исследован внутренний фотоэффект. Это органоацетилениды меди (ОМ) и серебра типа  $(M-C\equiv C-R)_x$  [2—45], ферроцен [46, 47], полисопряженные полимеры с двойными и тройными связями в макромолекуле, содержащие в цепи сопряжения атомы кремния, германия, олова и свинца [48]. Рассмотрение электронных свойств и строения этих соединений обычно проводится с позиции теории поля лигандов, под которой понимают совокупность теоретических представлений от электростатической теории кристаллического поля до метода молекулярных орбиталей [49—54].

В настоящее время наиболее изученными из металлоганических фотопроводников с точки зрения оптических и фотоэлектрических свойств являются ОМ, рассмотрение свойств которых и составляет предмет данного обзора. Вначале рассматривается строение ОМ по данным методов с использованием электромагнитного излучения. При рассмотрении оптических и фотоэлектрических свойств особое внимание уделяется связи этих свойств со структурой ОМ, механизму первичных актов образования носителей и их дрейфа, способам химической и спектральной сенсибилизации внутреннего фотоэффекта с целью увеличения интегральной и расширения спектральной фоточувствительности ОМ. Приводятся сведения по возможностям практического использования ОМ.

## II. СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ

Органоацетилениды меди представляют собой сложные координационные полимеры. Структурные формулы мономерных звеньев некоторых ОМ, исследованных в работах [2—45], приведены в табл. 1; там же приведены основные энергетические параметры ОМ, определенные по спектрам поглощения и фотопроводимости, рассмотрение которых проводится в обзоре.

Основные сведения по синтезу и химическим свойствам ОМ можно найти в работах [45, 54—56]. Эти соединения представляют собой мелкодисперсные, неплавящиеся и нерастворимые кристаллические порошки различного цвета (от желтого до красного) с удельным сопротивлением  $10^8$ — $10^{11}$  Ом·см [3, 6, 41]. На основании нерастворимости ОМ и понижения характеристической частоты тройной связи в ИК-спектрах в среднем на  $250 \text{ см}^{-1}$  высказано предположение, что ОМ представляют собой координационные полимеры [57, 58].

В монографии [49] приведена структура фенилацетиленида меди (ФАМ) согласно данным рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Она имеет вид бесконечной прямоугольной трубы из атомов меди, которые находятся на расстояниях связи металл — металл друг от друга и связаны с фенилэтинильными группами, расположенными снаружи трубы. По-видимому, каждая фенилэтинильная группа связана  $\sigma$ -связью с одним атомом меди, симметричной  $\pi$ -связью со вторым и несимметричной  $\pi$ -связью с третьим атомом меди. На рис. 1 для простоты изображена только половина прямоугольной трубы. Дальнейшее исследование ИК-спектров ряда органоацетиленидов меди показало [8, 16, 19], что характеристическая частота тройной связи понижена до  $1930$ — $1970 \text{ см}^{-1}$  и мало зависит от природы заместителя в этинильной группе лиганда.

ТАБЛИЦА 1

Положение длинноволнового максимума ( $\lambda$ ), края полосы оптического поглощения ( $E$ ) и оптическая энергия активации фотопроводимости ( $\Delta E$ ) органоацетиленов меди [34]

Номер	Соединение	По спектрам поглощения		По спектрам фотопроводимости	
		$\lambda$ , нм	$E$ , эВ	$\lambda$ , нм	$\Delta E$ , эВ
1	$CuC \equiv C - Bu-n$	420	2,73	440	2,72
2	$CuC \equiv C - CH = CH_2$	435	2,5	465	2,41
3	$CuC \equiv C - CH_2 - Ph$	415	2,69	445	2,65
4	$CuC \equiv C - C \equiv C - Ph$	465	2,24	500	2,22
5	$CuC \equiv C - Ph$	465	2,45	500	2,38
6	$CuC \equiv C - \text{[benzene ring]} - C \equiv C - Ph$	475	2,3	510	2,26
7	$CuC \equiv C - \text{[two benzene rings]} - Ph$	468	2,37	—	—
8	$CuC \equiv C - \text{[three benzene rings]}$	467	2,30	507	2,22
9	$CuC \equiv C - \text{[four benzene rings]}$	470	2,30	512	2,20
10	$CuC \equiv C - \text{[five benzene rings]}$	530	2,14	550	2,14
11	$CuC \equiv C - O - Ph$	485	2,13	520	2,12
12	$CuC \equiv C - S - Et$	485	2,32	530	2,2
13	$CuC \equiv C - S - Ph$	460	2,42	530	2,08
14	$CuC \equiv C - \text{[benzene ring]} - C \equiv CCu$	512	2,10	530	2,13
15	$CuC \equiv C - \text{[two benzene rings]} - CCCu$	470	2,00	540	2,14
16	$CuC \equiv C - \text{[one benzene ring]} - O - \text{[one benzene ring]} - C \equiv CCu$	550	2,00	505	2,30
17	$(HC \equiv C - CH = CH_2 + CuC \equiv CPh) + Cu^I$	—	—	520	2,24
18	$(HC \equiv CH + HC \equiv C - Ph) + Cu^I$	540	1,88	620	1,92
19	$(PhC \equiv CH + PhSH) + Cu^I$	—	—	465	2,42
20	$CuC \equiv CPBu_2$	360	2,75	440	2,77
21	$CuC \equiv CPPh_2$	370	2,74	450	2,78
22	$CuC \equiv C - AsPh_2$	570	1,88	620	1,75

Из ИК-спектров медных производных диацетиленовых соединений (№№ 4, 6 табл. 1), следует, что атомы Cu в этих ОМ координированы только с терминальной  $C \equiv C$ -связью. Высказано предположение [16, 19, 20], что кроме координации с атомами металла, понижение частоты тройной связи в ОМ в среднем на  $250 \text{ см}^{-1}$  по сравнению со свободными органоацетиленами можно объяснить промотированием электрона вдоль связи медь — углерод  $Cu=C=C-R$ , приводящим к проявлению колебаний скелета  $Cu=C=C$  [59].

В ИК-спектрах ОМ в длинноволновой области наблюдалась широкая асимметричная полоса при  $180-130 \text{ см}^{-1}$ , которая, по-видимому, отражает наличие связи медь — медь [21]. ИК- и КР-спектры ОМ исследованы также в работах [60, 61].

Таким образом, данные ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа позволяют рассматривать органоацетилены меди как координационные полимеры, состоящие из зигзагообразных цепочек атомов меди, координированных с этинильными группами. Подтверждением такой структуры и квазиалленового характера связи медь — углерод служат данные фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии ОМ (табл. 2) [23]. Значительное смещение  $2p_{3/2}$ -уровня атома Си в сторону увеличения энергии связи по сравнению с металлом указывает на эффективный перенос заряда с атома меди на атомы углерода лигандов и участие  $d$ -орбиталей в гибридизации связи Си—С. Степень переноса заряда с атомов меди увеличивается в порядке расположения соединений в табл. 2. В среднем эффективный ряд атомов меди в полимерах составляет всего 0,17 е, если его рассчитывать, пользуясь значениями электроотрицательностей по Полингу и принимая кратность связи медь — углерод равной 2. Если считать, что химический сдвиг за счет изменения эффективного заряда на единицу составляет 5 эВ [62], то полученные данные свидетельствуют о переносе с атома меди заряда, равного в среднем 0,4 е. Уширение (в среднем на 0,5 эВ) электронных линий в органоацетиленах меди по сравнению с металлом, по-видимому, подтверждает наличие в молекуле неравнозначных атомов меди (см. рис. 1). Величины химических сдвигов  $\Delta E_{\text{св}}$  позволяют считать, что степень окисления меди близка к 1,5. Смещение 1s-электронных линий атомов углеродов органических лигандов происходит, как и для уровня атома меди, в сторону увеличения энергии связи по сравнению со свободными углеводородами, но в 2 раза меньше. Этот факт свидетельствует о наличии сопряжения ацетиленовых связей как с атомами меди, так и с замещающими органическими группами и об оттягивании электронов от этих групп к ацетиленовой связи.

В электронных спектрах 1s-уровня углерода не обнаружено тонкой структуры, соответствующей различным состояниям атомов углерода в лигандах, хотя линии несколько шире, чем в углеводородах. Наблюдаемые линии, по-видимому, обусловлены заместителями в ацетиленовых группах лигандов; в противном случае для винилацетиленда меди следовало бы ожидать наличия по крайней мере двух линий одинаковой интенсивности или существенного уширения линии углерода за счет химических сдвигов в разные стороны. Предполагается [23], что концентрирование электронной плотности происходит вблизи атома углерода, ближайшего к атому меди, и что именно этот атом обеспечивает координационную полимерную структуру этих соединений. Повышение электронной плотности на ближайшем к металлу атоме углерода приводит к уменьшению энергии связи всех уровней атома, в том числе и валентных.

Валентные уровни ближайшего к Си атома углерода, по-видимому, образуют подзону у потолка валентной зоны. Это подтверждается также результатами исследования внешнего фотоэффекта [31]. Величины фотоэлектрической работы выхода для соединений с различными лигандами весьма близки между собой и находятся в интервале 5,0—5,4 эВ;

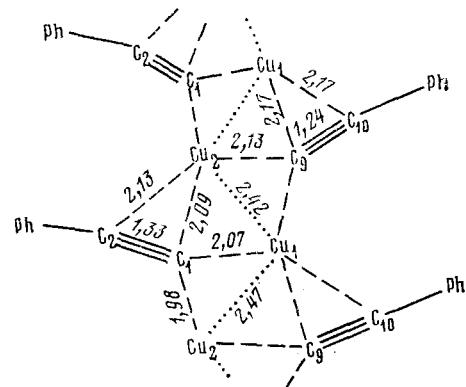


Рис. 1. Структура фенилацетиленда меди ( $CuC \equiv CPh)_x$  [49]

ТАБЛИЦА 2

Энергия связи  $E_{\text{св}}$ , полуширина электронных линий  $\Delta E_{\frac{1}{2}}$  и химический сдвиг  $\Delta E_{\text{св}}$  (все в эВ) органиоацетиленидов меди [31]

Соединение	Cu 2p <sub>3/2</sub>			C 1s		S 2p	
	$E_{\text{св}}$	$\Delta E_{\frac{1}{2}}$	$\Delta E_{\text{св}}$	$E_{\text{св}}$	$\Delta E_{\frac{1}{2}}$	$\Delta E_{\text{св}}$	$E_{\text{св}}$
Cu	932,2	1,8	0	—	—	—	—
CuS—Ph	933,9	2,2	1,7	286,5	3,2	1,5	163,9
CuC≡C—Ph	934,2	2,3	2,0	286,1	3,0	1,1	—
CuC≡C—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	934,3	2,6	2,1	286,2	3,3	1,2	—
CuC≡C—CH=CH <sub>2</sub>	934,4	2,2	2,2	286,7	3,1	1,7	—
CuO	935,1	2,3	2,9	—	—	—	—
С в углеводородах	—	—	—	285,0	3,0	0	—
S	—	—	—	—	—	—	164,4

это указывает на то, что верхнее заполненное состояние ОМ определяется структурным мотивом Cu—C≡C. Слабая, но регулярная зависимость фотоэлектрической работы выхода от донорных свойств заместителя находится в хорошем качественном согласии с изменениями потенциалов ионизации свободных молекул, содержащих этинильную группу [63], за счет положительного индукционного эффекта заместителей.

### III. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Оптические спектры поглощения ОМ исследовались в работах [6, 8, 17, 20, 22, 33] с помощью методики диффузного отражения [64]. Полученные в этих работах данные представлены в табл. 1. На рис. 2 приведены спектры ОМ общей формулы (RC≡CCu)<sub>x</sub>. Общие закономерности, полученные при анализе электронных спектров поглощения, сводятся к следующему.

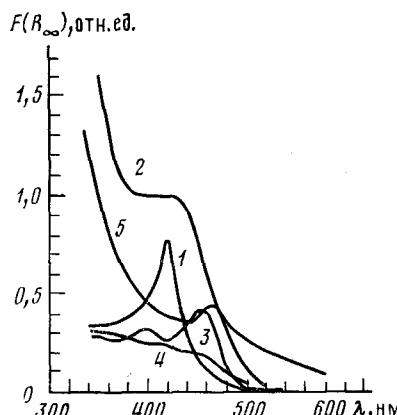


Рис. 2. Оптические спектры поглощения органиоацетиленидов меди ( $RC \equiv CCu$ )<sub>x</sub>, где R равно: 1 — n-Bu, 2 —  $CH = CH_2$ , 3 — Ph, 4 —  $PhC \equiv C$ , 5 —  $1,4-C_6H_4 \equiv CPh$ ;  $F(R_\infty)$  — функция Кубелки — Мунка по [20]

С увеличением длины цепи сопряжения вдоль мономерного звена наблюдается батохромное смещение длинноволнового максимума. Введение ароматических колец приводит к появлению в спектрах структуры, обусловленной колебательными состояниями. Характеристические частоты в спектрах поглощения, фотопроводимости, фото-э.д.с. можно прописать проявлению этинильных связей ( $2100$ — $2200$  см<sup>-1</sup>), внеплоскостным деформационным колебаниям бензольного кольца и валентным колеба-

ТАБЛИЦА 3

Проявление колебательной структуры в спектрах поглощения и фотопроводимости органоацетиленидов меди [20]

Структурная форма мономерного звена	Положение максимумов				Разница частот в спектрах $\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$	
	спектры поглощения		спектры фотопроводимости		поглощение	фотопроводимость
	$\lambda$ , нм	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\lambda$ , нм	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$		
<chem>CuC#C-C6=CC=C6</chem>	455,395	22000, 25300	500,430	20000, 23220	3300	3220
<chem>CuC#C-C=C-C6=CC=C6</chem>	455,415	2200, 24100	500,480, 450	20000, 20850, 22200	2100	850,1350 (2200)
<chem>CuC#C-C6=CC=C6-C#C-C6=CC=C6</chem>	465	21500	510,490, 440	19620, 20450, 22750		830,2300 (3180)

ниям группы  $\equiv\text{C}-\text{H}$  ( $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$ ) (табл. 3) [20]. Отсутствие проявления в электронных спектрах поглощения наблюдаемой в ИК-спектрах частоты  $1930 \text{ см}^{-1}$  позволяет предполагать, что в возбужденном состоянии имеет место изменение электронной конфигурации молекулы, приводящее к усилению кратности этинильной связи, непосредственно связанной с атомом меди.

С позиций донорно-акцепторного взаимодействия можно считать, что наблюдаемые в видимой области полосы обусловлены резонансным взаимодействием между  $d$ -электронами атомов меди и  $\pi$ -электронами соответствующих лигандов [20]. Действительно, ацетиленовые соединения типа  $\text{HC}\equiv\text{CR}$ , как и соединения одновалентной меди, поглощают в УФ-области спектра [65]. Наблюдаемый при изменении заместителя в этильной группе лиганда батохромный сдвиг края поглощения и большая величина коэффициента поглощения ( $>10^4 \text{ см}^{-1}$ ) также подтверждают, что полосы обусловлены переносом заряда между  $d$ -орбиталью меди и разрыхляющими  $\pi$ -орбиталями лигандов. С позиций теории сопряженных систем и теории цветности, рассматривая медь как заместитель в основном хромофоре, можно считать, что в спектрах проявляется  $d-\pi$ -сопряжение [20].

Анализ края полосы поглощения органоацетиленидов меди позволил определить энергии прямых переходов [20]. Для рассматриваемых соединений (нумерация по табл. 1) величины этих энергий равны (эВ): 2,75 (1), 2,53 (2), 2,48 (4), 2,50 (5), 2,46 (6). Показано также, что для края спектров поглощения выполняется правило Урбаха [20].

Путем изменения химической структуры можно осуществлять тонкое управление энергетикой и характером переходов в ОМ [17, 22, 33]. Например, введение  $\text{CH}_2$ -группы между фенильным ядром и тройной связью (ср. соединения (3) и (5) в табл. 1) приводит к прекращению взаимодействия  $\pi$ -электронов фенильного кольца с  $\pi$ -электронами тройной связи, что вызывает смещение максимума поглощения от 465 до 415 нм. Введение этинильной группы вместо  $\text{CH}_2$  (соединение (4)) восстанавливает это сопряжение. Увеличение числа ароматических колец в лиганде (5, 7—10) приводит к батохромному сдвигу спектров. Анализ

спектров свидетельствует о сильном неаддитивном взаимодействии электронов ароматических заместителей с общим для всех молекул структурным мотивом собственно ацетиленида меди. Известно [66], что в начальном ряду аценов частоты синглет-синглетных переходов при добавлении каждого бензольного кольца уменьшаются в среднем на  $6000 \text{ см}^{-1}$  [66]. В ОМ длинноволновые максимумы смещаются при переходе от фенила к бифенилу и нафтилу в среднем всего на  $200 \text{ см}^{-1}$ , а к антрацену — на  $2800 \text{ см}^{-1}$ . Способ присоединения добавочного ароматического кольца (соединения (7—9)) мало влияет на положение длинноволнового максимума. С введением заместителей в фенильное ядро батохромный сдвиг в спектрах увеличивается в следующем порядке:  $\text{Cl} < \text{I} < \text{OCH}_3 < \text{NO}_2$  [66]. Включение в молекулу атомов серы или кислорода с неподеленной парой электронов приводит к увеличению делокализации электронов вдоль цепи. Особенно ярко это проявляется при сравнении спектров соединений (5) и (11): видно, что введение атома кислорода обеспечивает батохромный сдвиг  $\sim 20 \text{ нм}$  [33].

Для ОМ общей формулы  $(\text{R}_2\text{PC}\equiv\text{CCu})_x$  (соединения (20), (21)) характер кривых поглощения не зависит от природы R. Этот факт, а также сравнение спектров поглощения фосфиновых ацетиленидов меди с соответствующими спектрами поглощения органоацетиленидов меди показывает, что введение атома фосфора прерывает сопряжение вдоль мономерного звена. В отличие от фосфора введение атома мышьяка не приводит к нарушению сопряжения. Учитывая, что атомы фосфора и мышьяка в трехвалентном состоянии имеют свободную пару электронов, которая может принимать участие в образовании  $p-d$  донорно-акцепторных связей, можно предполагать, что в соединениях с этими лигандами имеет место значительное ослабление  $\pi-d$ -связей по сравнению с обычными ацетиленидами меди. Полимерная структура в этих соединениях, по-видимому, обеспечивается обоими типами связей.

Выше уже отмечалось, что переходы в видимой области спектра обусловлены переносом заряда между  $d$ -орбиталами меди и разрыхляющими  $\pi$ -орбиталями лигандов. Одновременно почти для всех ОМ обращает на себя внимание увеличение поглощения при переходе в коротковолновую область. Следует учесть также, что в [20] получена степенная зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона выше края оптического поглощения с показателем степени  $1/2$ , характерная для прямых диполь-разрешенных переходов; все это дает основание предполагать, что полосы переноса заряда в длинноволновой области спектров поглощения накладываются на переходы типа зона — зона. Поглощение света определяется переходами типа зона — зона и переноса заряда между атомами меди и лигандами.

#### IV. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Фотоэлектрические свойства ОМ достаточно подробно изучены в работах [3—10, 12—19, 22, 24, 25, 27—34, 39—45] методами фотопроводимости и фото-э.д.с. Сопротивление образцов уменьшается от  $10^7$ — $10^{11}$  Ом до  $10^5$ — $10^7$  Ом при действии монохроматического света с интенсивностью  $10^{13}$  фотон/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ . Максимальные фототоки достигают  $10^{-5} \text{ А}$  [6].

Зависимость фототока ( $i_\phi$ ) от освещенности ( $L$ ) выражается формулой  $i_\phi = \alpha L^n$ , где  $0,5 < n < 1$  [3, 6, 32, 33, 41]. Показано, что ОМ обладают преимущественно дырочным типом проводимости [3, 6, 40]. Закон Ома для темнового фототока выполняется только при напряженностях электрического поля до  $10^2 \text{ В/см}$ , затем ток растет быстрее, чем напряжение, что, по-видимому, связано с объемным зарядом. Исследование

релаксации фотопроводимости показало [6, 33], что стационарное значение фототока устанавливается, как правило, за 1—2 мин. Для большинства соединений спад кинетических кривых подчиняется гиперболической зависимости. Встречаются и весьма инерционные образцы, в которых релаксационные явления протекают в течение нескольких часов (соединения (7), (22), табл. 1) [33].

Релаксационные процессы в ОМ большой длительности, обусловленные, по-видимому, большим числом неоднородностей, а в ряде случаев и фотохимическими явлениями, по существу являются аналогами эффектов памяти, широко изучаемых в неорганических фотополупроводниках [67]. Наиболее разумное объяснение долговременных релаксаций фотопроводимости в полупроводниках дает барьерная модель [67], предлагающая наличие в образце коллективных (макроскопических) потенциальных барьеров.

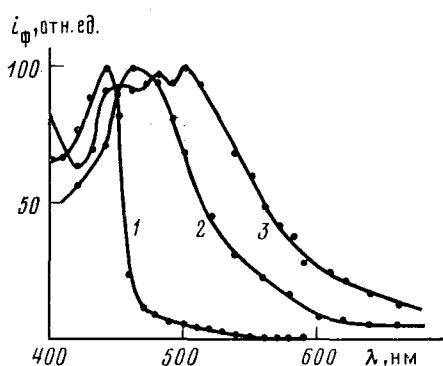


Рис. 3

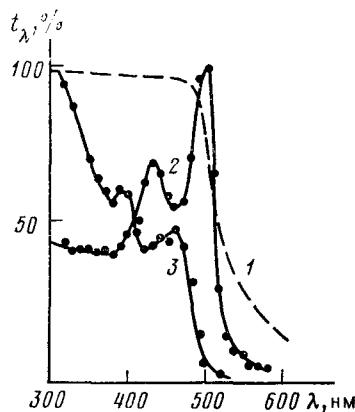


Рис. 4

Рис. 3. Спектры фотопроводимости соединений  $(\text{RC}\equiv\text{CCu})_x$ , где R равно: 1 — n-Bu, 2 —  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , 3 —  $\text{PhC}\equiv\text{C}$  [19]

Рис. 4. Спектры поглощения (1), фотопроводимости (2), фото-Э. д. с. (3) фенил-ацетиленида меди [3];  $t_\lambda$  — пропускание

Имеется обширный экспериментальный материал по исследованию спектров фотопроводимости и фото-Э.д.с. органоацетиленидов меди с различными заместителями в этинильной группе лиганда [3, 6, 9, 14, 17, 19, 22, 33, 40, 41]. Спектры фотопроводимости соединений вида  $(\text{RC}\equiv\text{CCu})_x$  приведены на рис. 3 [19]. Анализ спектров фотопроводимости ОМ показывает, что в них проявляются основные типичные для спектров поглощения ОМ закономерности, а именно: 1) наблюдается батохромный сдвиг с увеличением числа  $\pi$ -электронов в заместителе этинильной группы и одновременно уменьшается оптическая энергия активации фотопроводимости (см. табл. 1); 2) структура спектров обусловлена колебательными состояниями; 3) полосы обусловлены переносом заряда между атомами Cu и C≡C-связью с проявлением d— $\pi$ -сопряжения.

В большинстве соединений наряду с фотопроводимостью наблюдается фото-Э.д.с. [3, 6, 8, 16, 19, 22, 33]. Наиболее общим результатом является гипсохромный сдвиг спектров фото-Э.д.с. по отношению к спектрам фотопроводимости (рис. 4); при этом максимумы спектров фотопроводимости совпадают с минимумами спектров фото-Э.д.с. Оптические энергии

активации фоточувствительности, определенные по спектрам фотопроводимости и фото-э.д.с., совпадают между собой и с энергией края оптических спектров поглощения. Анализ спектров фотопроводимости и фото-э.д.с. с точки зрения влияния химической структуры молекулы проведен для ОМ с алифатическими и ароматическими заместителями [3, 6, 8, 16, 17, 22, 41], с гетероатомами [15, 17, 33] в лиганде. Наряду с индивидуальными исследованы и смешанные ацетилениды (соединения (17), (18) в табл. 1) [16, 19].

В работе [32] исследована фотопроводимость некоторых ОМ, возникающая под действием мощного лазерного излучения. Люкс-амперная характеристика примесной фотопроводимости близка к характеристике при освещении в области фундаментального поглощения. Это показывает, что импульс лазера осуществляет прямое зондирование локальных уровней. Оптическая прочность ОМ монотонно убывает с уменьшением энергии края оптического поглощения.

#### V. СВЯЗЬ МЕЖДУ ОПТИЧЕСКИМИ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Для понимания природы фотоэлектрических процессов интересно сравнить спектры фотопроводимости и спектры поглощения [3, 6, 17—20, 22, 33]. Такое сравнение проведено на рис. 5, 6, 7 для ОМ с различными заместителями в лиганде. Выше показано (табл. 1), что между оптической энергией активации фотоэффекта и энергией края оптического поглощения имеется достаточно хорошее соответствие.

Главный максимум фотопроводимости, как правило, расположен на спаде фундаментального поглощения. Такое соотношение между спектральным ходом поглощения и фотопроводимости, как известно, имеет достаточно общий характер в фотополупроводниках и объясняется уменьшением времени жизни носителей фототока в области сильного поглощения за счет увеличения скорости поверхностной рекомбинации [68, 69]. Следует отметить, что небольшая фоточувствительность («хвост») у большинства исследованных соединений сохраняется вплоть до 1000 нм. Это явление, вероятно, связано с неупорядоченностью и различными размерами координационных блоков.

Выше отмечалось, что полосы поглощения и фотоэффекта, обусловленные переносом заряда между лигандом и металлом, по-видимому, накладываются на переходы типа зона — зона. Учитывая сложную структуру спектров, трудно однозначно установить, какие типы переходов являются наиболее эффективными при образовании свободных носителей. Молекулярный характер (вибронная структура) спектров фотопроводимости, фото-э.д.с., поглощения и люминесценции является одним из указаний на то, что аналогично органическим полупроводникам в первичном акте внутреннего фотоэффекта в ОМ принимает участие молекулярное возбужденное состояние типа экситона Френкеля, которое мигрирует по макромолекуле до встречи с дефектом или другим экситоном, в результате чего образуются свободные носители заряда. С другой стороны, в работе [42, 43] показано, что температурная зависимость фотопроводимости фенилацетиленида меди на частоте  $10^{10}$  Гц незначительна, это может указывать либо на то, что энергия разрушения экситона мала, либо на то, что в генерации носителей принимают участие и зона-зонные переходы.

Прямое определение подвижности в фенилацетилениде меди дало значение  $0,10 \pm 0,05 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$  для дырок и  $0,18 \pm 0,05 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  для электронов. Такие значения подвижностей указывают на то, что зоны ОМ являются чрезвычайно узкими, и следует рассматривать перескоковый

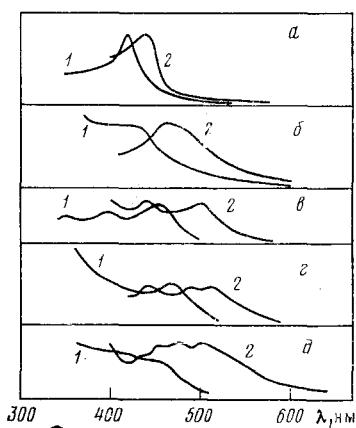


Рис. 5

Рис. 5. Спектры поглощения (1) и фотопроводимости (2) органикоацетиленидов меди [19, 20]; *a* —  $(\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)_x$ , *b* —  $(\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x$ , *c* —  $(\text{CuC}\equiv\text{CPh})_x$ , *d* —  $(\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_x$ , *e* —  $(\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_x$

Рис. 6. Спектры поглощения (1) и фотопроводимости (2) органикоацетиленидов меди с ароматическими заместителями в лиганде [22]; *a* —  $(\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{Ph})_x$ ,

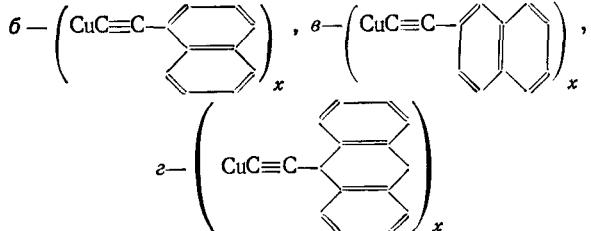


Рис. 7. Спектры поглощения (1) и фотопроводимости (2) элементоорганических ацетиленидов меди [33]  
*a* —  $(\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4)_x$ , *b* —  $(\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_x$ , *c* —  $(\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5)_x$ ,  
*d* —  $(\text{CuC}\equiv\text{C}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4)_x$

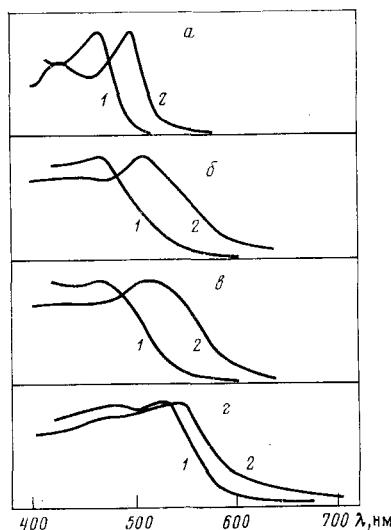


Рис. 6

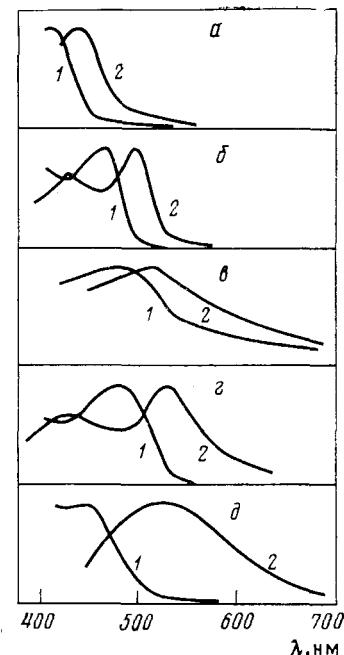


Рис. 7

механизм движения носителей в ОМ. В работе [70] показано, что для фенилацетиленда меди подвижность зависит от температуры с энергией активации 0,2 эВ, а у валентной зоны расположено пять уровней прилипания в интервале энергий 0,07—0,1 эВ, объединенных в узкую зону шириной  $3 \cdot 10^{-1}$  эВ. Приведенные факты позволяют предполагать, что механизм проводимости в ОМ сводится к серии последовательных термически активированных перескоков с участием уровней прилипания.

Спектральные исследования позволяют выявить влияние молекулярной структуры на оптические и фотоэлектрические свойства. Показано [2, 13], что ОМ обладают фотоэлектрической чувствительностью значительно большей, чем полимеры с тройными связями, не содержащие атомов металла. Это свидетельствует о том, что координирующие атомы меди и этинильные группы играют важную роль при обеспечении фоточувствительности. Наряду с этим решающими для переноса заряда являются стерические факторы, которые помимо основной цепи обусловлены размерами лиганда. Так, фоточувствительность в ряду фенил-, нафтил-, антраценилацетиленидов меди (соединения (5), (8), (9), (10) в табл. 1) уменьшается [22, 41]. Такая же зависимость установлена и для соединений с гетероциклическими заместителями в лиганде [17, 33]. Таким образом, несмотря на увеличение числа π-электронов и степени их делокализации, фоточувствительность снижается. Так как эффективность поглощения света, а, следовательно, и образования носителей, по-видимому, изменяется мало, то следует предположить, что основная причина уменьшения фоточувствительности связана с трудностями дрейфа из-за объемности заместителей.

В случае ароматических заместителей размеры лигандов достаточно велики, но они, вероятно, вследствие плоскостного строения, обеспечивают плотную упаковку, облегчающую перенос заряда. В этом случае следует ожидать, что в соединениях с неплоскими объемными заместителями фоточувствительность должна быть минимальной. Это подтверждается, так как в  $(RC\equiv CCu)_x$  при R=трет-Ви, ферроценил, o-карбонил фоточувствительности не обнаружено [33].

Подводя итог, можно констатировать, что определяющим фактором для переноса заряда в ОМ является не длина сопряженной системы, а внутри- и межмолекулярные конфигурационные взаимодействия (ближний порядок — в терминах ортодоксальной физики полупроводников), которые снижают потенциальные барьеры на границах между макромолекулами.

Кроме органоацетиленидов меди нам известно только одно металлоорганическое соединение — ферроцен, для которого измерен спектр фотопроводимости [47]. Фототок монотонно возрастал в области от 270 до 230 нм, а в областях с низкой силой осциллятора (320 и 440 нм) фотопроводимости не было обнаружено. Последнее, по мнению авторов [47], может объясняться либо недостаточностью энергий двух экситонов для образования носителей, либо тем, что время жизни экситонов и скорость их миграции слишком малы для того, чтобы обеспечить большую вероятность их аннигиляции. Учитывая узость участка спектра, в котором измерялся фототок, по-видимому, можно лишь весьма осторожно говорить о том, что спектр фотопроводимости воспроизводит спектр поглощения в области π—π\*-переходов. Отметим, что в этой же работе определена подвижность дырок в монокристалле ферроцена, составляющая  $2,2 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/В·сек при 300 К, и высказан ряд соображений о механизме проводимости.

## VI. ФОТОЭФФЕКТ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Поглощение света приводит к возбуждению макромолекулы. Возможными путями дезактивации возбужденных состояний являются безызлучательная деградация энергии, люминесценция и образование свободных носителей. В этой связи остановимся на работах [6, 8, 9], где проведено одновременное изучение люминесцентных и фотоэлектрических свойств фенилацетиленида меди (ФАМ). На рис. 8 приведены

спектры поглощения, фото-э.д.с. и люминесценции ФАМ. Выход люминесценции линейно зависит от интенсивности возбуждения в интервале 313—436 нм, не чувствителен к наличию или отсутствию воздуха и имеет два максимума у 516 и 583 нм. Предварительное облучение фенилацетиленида меди УФ-светом вызывает уменьшение интегрального выхода люминесценции и одновременное увеличение интегрального фотоэффекта [8]. Спектрально (рис. 9) это проявляется в перераспределении максимумов в спектрах действия, что более рельефно проявляется в спектрах люминесценции. Предварительное облучение в вакууме сопровождается более сложными изменениями спектра фото-э.д.с. [4]. Люминесценция определяется высыпыванием экситонов.

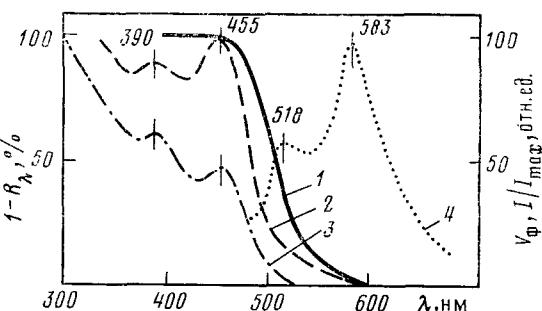


Рис. 8. Спектральное изучение фенилацетиленида меди. 1 — распределение отражения ( $1 - R_\lambda$ ) ФАМ в порошке, 2 — распределение отражения ( $1 - R_\lambda$ ) для ФАМ, «разбавленного» окисью магния (1 : 100), 3 — фото-э. д. с., 4 — люминесценция при  $T = 293$  К [8]

Изменения в спектрах при облучении УФ-светом обусловлены, вероятно, фотолизом координационных связей в полимере, в результате чего изменяется соотношение между полимер-гомологами вещества. При разрывах связей облегчается распад экситонов на образовавшихся дефектах, что приводит к увеличению фотоэффекта и к уменьшению выхода люминесценции.

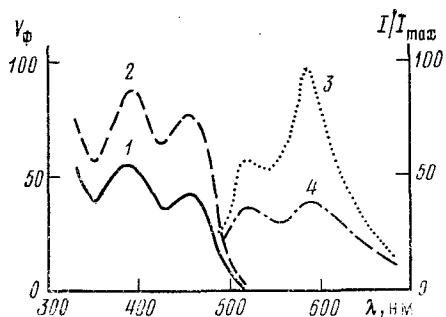


Рис. 9. Изменение люминесценции и фото-э. д. с. при облучении фенилацетиленида меди УФ-светом: 1 — фото-э. д. с. исходного образца, 2 — то же после 10 мин облучения светом лампы СВД-120 с водяным фильтром, 3 — люминесценция исходного образца, 4 — то же после 10 мин облучения светом лампы СВД-120 с водяным фильтром по [8]

Подтверждением предложенного механизма служат опыты по низкотемпературной люминесценции [8], где спектральным исследованием показано, что деструкция ФАМ под действием УФ-света проходит вплоть до образования отдельных молекул дифенилбутадиена, вкрапленных в структуру полимера. Интересно, что фосфоресценция адсорбированных на ФАМ молекул дифенилбутадиена (полоса поглощения которого расположена в области длин волн короче 340 нм) возбуждается светом длиной волны 365 нм. Можно поэтому предполагать перенос энергии от полупроводниковой подложки к адсорбированным на ней молекулам дифенилбутадиена. Низкотемпературные опыты показали, что люми-

несценция ФАМ связана с излучательными переходами на поверхности. Оказалось, что состояние поверхности оказывает существенное влияние и на фотоэлектрические свойства металлоганических фотополупроводников.

## VII. ВЛИЯНИЕ ПАРОВ И ГАЗОВ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА ОМ

В серии работ изучалось влияние кислорода, паров воды, паров ртути и электроноакцепторных молекул на электропроводность, фотопроводимость и фото-э.д.с. фенилацетиленида меди [4—9, 14, 41]. Характер изменения электропроводности и фотопроводимости ФАМ под действием кислорода показан на рис. 10. При этом было доказано отсутствие фотохимического взаимодействия ФАМ с кислородом, так как спектральные характеристики фоточувствительности почти не изменялись.

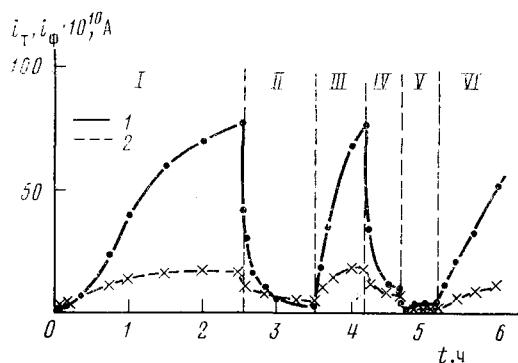


Рис. 10. Влияние кислорода на электропроводность (1) и фотопроводимость (2) ФАМ: I — откачка воздуха до  $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст., II — выпуск кислорода, III — откачка, IV — выпуск кислорода, V — разряд в кислороде, VI — откачка [4]

Известно, что адсорбция газов на поверхности полупроводника может приводить к созданию двойного слоя за счет адсорбированных молекул или к созданию новых центров рекомбинации или прилипания. Для полупроводника  $p$ -типа принято считать, что адсорбция молекул, обладающих средством к электрону, должна приводить к увеличению фотопроводимости за счет захвата электрона адсорбированной молекулой. В случае ФАМ, полупроводника  $p$ -типа, наблюдается обратная картина. По-видимому, кислород создает новые эффективные центры рекомбинации, уменьшающие время жизни основных носителей (дырок), что показано, в частности, в работе [4]. Там же на основании анализа действия кислорода, паров воды и предварительного УФ-облучения на спектры фото-э.д.с. и фотопроводимости высказано предположение, что в вакууме происходит эффективная фотодесорбция кислорода с поверхности ФАМ. Подавление электропроводности и фотопроводимости для одиннадцати органоацетиленидов меди в вакууме по сравнению с сухим воздухом установлено в работе [41].

В работах [6, 7] показано, что пары воды обратимо подавляют электропроводность, фотопроводимость и увеличивают фото-э.д.с. ФАМ, что обусловлено образованием двойного электрического слоя за счет поверхностных состояний, захватывающих основные носители. Изменение полупроводниковых свойств полимеров при действии электронно-акцепторных (хинон, хлоранил) молекул связано с захватом этими молекулами электронов проводимости. Совокупность полученных результатов по влиянию паров и газов на полупроводниковые свойства подтверждает существенную роль поверхности для понимания фотоэлектрических процессов в металлоганических соединениях.

В этой связи отметим, что ФАМ оказался катализатором [11] при окислении лейкоформы тионина кислородом воздуха. Реакция представляет интерес, так как многие каталитические реакции на металлах идут через образование промежуточных металлоганических соединений.

### VIII. СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ВНУТРЕННЕГО ФОТОЭФФЕКТА

Рассмотренные выше результаты позволяют считать, что МОС представляют собой новый класс веществ с фотоэлектрическими свойствами. Однако в ряде случаев фотоэлектрическая чувствительность этих материалов невысока или наблюдается в более коротковолновом участке спектра, чем это необходимо для практических применений. Все это ставит вопрос о путях расширения спектральной и повышения интегральной фоточувствительности в этих соединениях.

Как известно, мощным средством увеличения фотоэлектрической чувствительности в неорганических полупроводниках является химическая и спектральная сенсибилизация [71]. Под химической сенсибилизацией целесообразно понимать различного рода обработку фотополупроводника, приводящую к увеличению фотоэлектрической чувствительности без изменения спектральных характеристик материала. Эффект спектральной сенсибилизации состоит в появлении фотоэлектрической чувствительности в полосе поглощения адсорбированных на поверхности полупроводника или введенных в него молекул. Для ОМ эффект спектральной сенсибилизации внутреннего фотоэффекта впервые наблюдался в работах [24, 25] при адсорбции красителей на поверхности ФАМ. В дальнейшем был выполнен ряд работ по изучению основных закономерностей спектральной сенсибилизации для органоацетиленидов меди [24—30, 34]. Сенсибилизация фотопроводимости и фото-э.д.с. наблюдалась в видимой и ближней ИК-областях спектра при использовании красителей различных классов: катионных (линацианол, метиленовый голубой, карбо- и пентацианины), анионных (эритрозин) и неионных (хлорофилл, фталоцианин, гематин). Типичные результаты по сенсибилизации фото-э.д.с. и фотопроводимости ФАМ на примере метиленового голубого приведены на рис. 11.

Анализ данных работ [24—30, 34] показывает следующее. Спектр сенсибилизированной фоточувствительности близок к спектру поглощения красителя в растворе. Увеличение интенсивности полос в областях, соответствующих димерным и более агрегированным формам красителя, в спектрах фоточувствительности по сравнению со спектрами поглощения растворов красителей приводит к выводу, что в акте сенсибилизации кроме молекулярно-дисперской участвуют и более агрегированные формы красителей.

Изучение эффективности сенсибилизации в зависимости от концентрации красителя показало, что сенсибилизированная фоточувствительность достигает 30—40% от собственной. Наиболее эффективной для спектральной сенсибилизации оказалась концентрация красителя в растворе, равная  $10^{-3}$  М. При увеличении концентрации красителя от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  М в спектрах сенсибилизации наблюдается увеличение интенсивности полос димерных и более агрегированных форм. Знак носителей (положительный) в области собственной фоточувствительности полимерного фотополупроводника и в области сенсибилизации, как правило, совпадает. Наблюдались также случаи изменения полярности сенсибилизированной фото-э.д.с. по отношению к полярности собственной фото-э.д.с. Характер изменения такой переполюсовки во времени, по-видимому, отражает кинетику адсорбции красителя на поверхности ОМ [25].

Значительный интерес для технических целей представляют системы на основе органических фотополупроводников с фоточувствительностью в ближней ИК-области спектра. В работах [26, 28, 29] наблюдалась сенсибилизация фотоэффекта ОМ пентакарбоцианином (рис. 12), аллоцианином и ксеноцианином, позволяющими обеспечить фоточувствительность вплоть до 1300 нм. Основные закономерности для ИК-сенсибилизаторов аналогичны наблюдаемым при сенсибилизации в видимой области спектра.

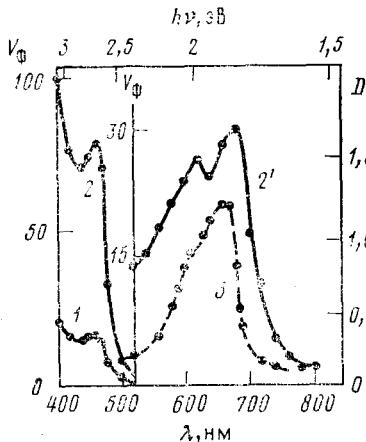


Рис. 11

Рис. 11. Спектральное распределение фото-э. д. с. фенилацетиленда меди: 1 — до окрашивания, 2 и 2' — после окрашивания в растворе метиленового голубого, 3 — спектр поглощения раствора ( $10^{-3}$  M) метиленового голубого в этаноле ( $D$  — оптическая плотность) [25]

Рис. 12. Спектр фотопроводимости фенилацетиленда меди, окрашенного пентакарбоцианином [26]

Рис. 13. Спектр фотопроводимости фенилацетиленда меди, окрашенного поликсифениленом из растворов с концентрацией: 1 —  $10^{-1}$ ; 2 —  $10^{-2}$ ; 3 —  $10^{-3}$  г/см<sup>3</sup> [30]

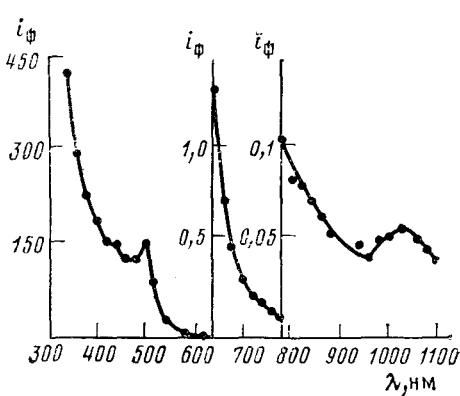


Рис. 12

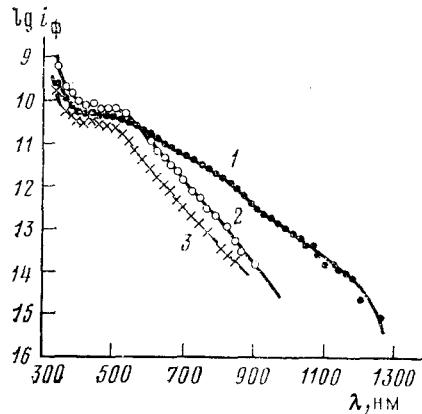


Рис. 13

Следует отметить, что адсорбция красителей наряду с появлением сенсибилизированной фоточувствительности приводит к изменению абсолютной величины фотоэффекта в области собственного поглощения ОМ. Адсорбция эритрозина, например, увеличивает собственную фото-э.д.с. ФАМ в 30 раз [24]. Эффект, по-видимому, обусловлен типом ловушек, создаваемых адсорбатом. Это подтверждается, в частности, увеличением инерционности фотопроводимости у окрашенных соединений по сравнению с неокрашенными [28, 29].

Применение в качестве сенсибилизаторов органических красителей, как уже указывалось, приводит к появлению фоточувствительности,

спектральные характеристики которой определяются спектром поглощения красителя в растворе. Большинство красителей имеет достаточно узкие полосы поглощения, что не дает возможности получить панхроматическую чувствительность в значительных спектральных интервалах. В 1968 г. впервые было предложено [72] применять в качестве сенсибилизаторов высокоомных фотополупроводников органические полимеры с сопряженными связями, характеризующиеся диффузными бесструктурными спектрами поглощения. Наряду с панхроматической чувствительностью в больших спектральных интервалах можно указать также на большую термостабильность полимеров-сенсибилизаторов. Кроме этого, при подборе соответствующего полимера-сенсибилизатора можно будет в принципе отказаться от применения нефотоактивных полимерных связующих при изготовлении электрофотографических слоев.

В работах [27, 29, 30] в качестве сенсибилизаторов ОМ применялись полифенилены и полиоксифенилены. Типичные кривые сенсибилизированной полиоксифениленами фотопроводимости ФАМ при различных концентрациях сенсибилизатора приведены на рис. 13. Основные закономерности при сенсибилизации полимерами совпадали с полученными для красителей. В частности, оптимальная сенсибилизация наблюдалась для концентраций полимера  $10^{-1}$ – $10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>, изменялась и собственная фоточувствительность адсорбента при адсорбции полимеров-сенсибилизаторов.

Следует отметить, что не было получено существенной разницы в спектральном распределении эффективности сенсибилизации для полимеров с различным числом мономерных звеньев в макромолекуле сенсибилизатора. Это, возможно, связано с тем, что полисопряжение распространяется не на всю длину полимерной цепи [30]. Несомненно, применение органических полимеров в качестве сенсибилизаторов позволит существенно повысить интегральную и расширить спектральную чувствительность фотополупроводниковых устройств (в частности, электрофотографических слоев) на основе высокоомных фотополупроводников. Можно ожидать, что применение полимеров в качестве сенсибилизаторов фотографических эмульсий также окажется весьма эффективным.

Рассматривая вопросы, связанные с сенсибилизацией фотоэффекта с помощью органических полимеров, следует отметить, что сами металлогорганические соединения могут выступать в роли сенсибилизаторов при введении их в полимерные матрицы. Авторы работы [18] предполагают, что ФАМ, введенный в поливинилкарбазол на стадии полимеризации N-винилкарбазола, действует как сенсибилизатор.

Работа [18] выполнена в связи с тем, что система из поливинилкарбазола и ФАМ оказалась эффективной в качестве электрофотографических слоев [35, 36, 48]. В частности, было показано, что такие слои обладают фоточувствительностью, сравнимой с чувствительностью электрофотографических слоев на основе окиси цинка и селена [40]. При этом предполагалось образование комплекса с переносом заряда между компонентами. Однако спектр фотопроводимости системы практически совпадает со спектром фотопроводимости ФАМ, а чувствительность системы в видимой области выше чувствительности чистого ФАМ. Таким образом, можно считать, что комплекс с переносом заряда в такой системе не образуется или он достаточно слаб, чтобы проявиться спектрально. По-видимому, при поглощении света одновременно с образованием в ФАМ собственных носителей часть световой энергии эффективно передается на поливинилкарбазол, приводя к рождению электронодырочных пар. Можно предполагать, что дрейф носителей (дырок) в такой системе осуществляется путем перескоковой фотопроводимости [18].

Как известно, основной вопрос механизма спектральной сенсибилизации состоит в том, как под действием фотона, энергия которого существенно меньше ширины запрещенной зоны полупроводника, носитель заряда оказывается в зоне проводимости. Большинство современных теорий рассматривают как альтернативные механизмы передачу энергии или электрона от адсорбированного сенсибилизатора к полупроводнику [71]. Следует отметить, что вопрос о механизме спектральной сенсибилизации окончательно не решен даже для неорганических полупроводников.

Анализ результатов работ [24—30, 34] по сенсибилизации фотоэффекта ОМ показывает, что основные закономерности этого эффекта совпадают с наблюдаемыми для неорганических фотополупроводников (окись цинка, галогениды серебра). Это позволяет считать, что сенсибилизация в обоих случаях проходит по идентичному механизму.

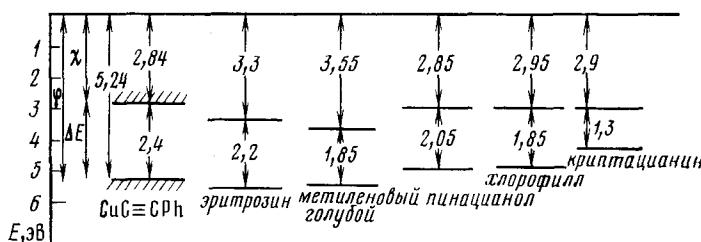


Рис. 14. Схема энергетических уровней для фенилацетилендида меди и красителей-сенсибилизаторов;  $\Phi$  — фотоэлектрическая работа выхода,  $\Delta E$  — энергия края оптического поглощения,  $\chi$  — средство к электрону [34]

Критическое рассмотрение существующих точек зрения позволяет предполагать, что предпочтительным механизмом спектральной сенсибилизации является передача энергии от адсорбата к адсорбенту. Наиболее существенным свидетельством в пользу этого является взаимное расположение энергетических уровней ОМ и красителей-сенсибилизаторов [34]. Из приведенного на рис. 14 примера видно, что уровни красителей-сенсибилизаторов могут располагаться как выше (пинацианол, хлорофилл, криптоцианин), так и ниже (эритрозин, метиленовый голубой) основного состояния ФАМ. Между тем для передачи дырки полупроводнику  $p$ -типа необходимо, чтобы основной синглетный уровень красителя находился ниже верха заполненной зоны полупроводника. Для ИК-сенсибилизаторов даже поправка на адсорбированное состояние не может обеспечить расположения уровней, необходимого для передачи дырки. Таким образом, взаимное расположение энергетических уровней ОМ и сенсибилизатора не является определяющим для эффекта сенсибилизации.

В предыдущих разделах указывалось, что пары воды, ртути, добавки электроноакцепторных соединений кислорода, так же как адсорбция красителей и органических полимеров на поверхности ОМ, приводят к изменению собственной фотоэлектрической чувствительности последних. Все эти явления можно рассматривать как проявление химической сенсибилизации внутреннего фотоэффекта в металлоганических полупроводниках.

Отметим еще работу [12], в которой показано, что фотопроводимость, фото-э.д.с. и электропроводность ФАМ увеличиваются на два-три порядка при обработке образца дезоксирибонуклеиновой (ДНК) и рибо-

нуклеиновой (РНК) кислотами. При этом характер спектров фоточувствительности существенно не изменяется. Использование пиримидиновых (тимин, цитозин, урацил) и пуриновых (аденин, гуанин) оснований, входящих в состав кислот, показало, что такие же эффекты наблюдаются только в случае аденина и несколько меньше в случае тимина. Замечательно, что эти основания являются парными в ДНК. Наблюдаемые эффекты объяснены [12] с привлечением модели, рассматривающей увеличение фоточувствительности ФАМ вследствие введения в него новых центров рекомбинации с участием аденина, которые увеличивают время жизни основных носителей, что подтверждается, в частности, кинетическими измерениями. Такая модель рассматривается, например, при сенсибилизации фотоэффекта в сенристом кадмии [73].

Отметим, что путь изучения химической сенсибилизации в специально синтезированных модельных системах биологически активными молекулами является, по-видимому, перспективным для понимания специфических свойств последних.

#### **IX. О ПРИМЕНЕНИИ МЕТАЛЛОГАНИЧЕСКИХ ФОТОПОЛУПРОВОДНИКОВ**

Обнаружение и исследование фотоэлектрической чувствительности в металлоганических соединениях открывает возможности их применения в ряде технических устройств, где основной фоточувствительный элемент выполнен из этих материалов. В связи с этим укажем, что ОМ и полиацетилены, содержащие в цепи сопряжения атомы германия, кремния, олова и свинца, предложено применять в качестве электрофотографических слоев [10, 35—40, 45, 48]. Фоточувствительность в электрофотографическом режиме, определенная по полуспаду потенциала, составляла для ФАМ в поливинилбутираle 300 лк·с, в поливинилкарбазоле 70 лк·с. Таким образом, слои с ОМ по интегральной чувствительности сравнимы со слоями из аморфного селена и бумаги с окисью цинка [10, 39, 40].

Отметим, что исследования в электрофотографическом режиме [10, 40] подтвердили установленные методом фотопроводимости и фото-Э.Д.С. [3—6] характер спектрального распределения внутреннего фотоэффекта, знак носителя зарядов и эффект активации фоточувствительности ОМ предварительным УФ-освещением. Одновременно электрофотографические методы позволили получить ряд новых данных о механизме фотопроводимости в металлоганических соединениях.

Большой интерес представляет способ изготовления прозрачных электрофотографических слоев для получения диапозитивов [38]. При этом мономер связующего вещества — винилкарбазол подвергают полимеризации в присутствии тонко диспергированных ОМ. В результате получаются достаточно гомогенные системы типа «твердых растворов», пригодные для изготовления электрофотографических слоев [37, 38]. Органоацетилениды меди оказались подходящими материалами для изготовления печатных схем электрофотографическим методом, обеспечивающими высокую технологичность и экономичность изготовления схем [40].

Первые шаги по применению металлоганических соединений в технике показывают, что здесь открываются определенные перспективы и возможности, реализация которых в немалой степени будет зависеть от того, насколько широко и глубоко будут изучены электронные явления в этом новом классе полупроводниковых соединений. Помимо решения технических вопросов, изучение свойств металлоганических твердых тел может оказаться полезным при рассмотрении широкого круга проблем, связанных с биокатализом, с канцерогенной активностью [74].

\* \* \*

Рассмотренный в обзоре материал показывает, что металлогорганические соединения представляют собой большой интересный класс новых полупроводниковых соединений, в ряде из которых эффективно проявляется такое фундаментальное свойство как внутренний фотоэффект. Возможность широко варьировать типы связей за счет выбора соответствующих металлов и лигандов позволяет уверенно предсказать, что в перспективе круг металлогорганических соединений с полупроводниковыми свойствами будет значительно расширен, а изучение электронных явлений в них будет интенсивно продолжаться.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Smith W.* Amer. J., 1873, p. 301.
2. Мыльников В. С., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., Лунева Л. К., Коршак В. В., Теренин А. Н. ДАН СССР, 1962, т. 144, с. 840.
3. Мыльников В. С., Теренин А. Н. Там же, 1963, т. 153, с. 1381.
4. Мыльников В. С. Там же, 1965, т. 164, с. 622.
5. *Mylnikov V., Terenin A.* Internat. Symp. on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965, p. 128.
6. Мыльников В. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ. мат. наук. Л., 1965, 135 с.
7. Мыльников В. С. Ж. физ. химии, 1966, т. 5, с. 979.
8. Лашков Г. И., Мыльников В. С. Опт. и спектр., 1966, т. 20, с. 86.
9. Мыльников В. С. В кн.: Элементарные фотопроцессы в молекулах. Л.: Наука, 1966, с. 417.
10. Сидаровичус И., Левина Ф. А., Мыльников В. С., Рыбалько Г. И., Кудрявцев Ю. П., Ухин Л. Ю. Оптико-механическая промышленность, 1966, т. 5, с. 27.
11. Мыльников В. С., Арван Х. Л. Ж. физ. химии, 1966, т. 40, с. 2653.
12. Мыльников В. С. ДАН СССР, 1967, т. 75, с. 726.
13. Мыльников В. С. Успехи химии, 1968, т. 37, с. 78.
14. *Mylnikov V., Terenin A. J. Polym. Sci.*, 1968, С, 16, р. 3655.
15. Гольдинг И. Р., Сладков А. М., Мыльников В. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, с. 2062.
16. *Mylnikov V., Dunje A., Golding I., Sladkov A.* Internat. Conf. on Organometallic Chemistry, Moskow, 1971, Abstr., v. 1, p. 468.
17. Мыльников В. С., Дунье А. Н. Оптика и спектроскопия, 1971, т. 31, с. 405.
18. Агафонова Н. А., Мыльников В. С., Сладков А. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 203.
19. Мыльников В. С., Дунье А. Н., Гольдинг И. Р., Сладков А. М. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 2543.
20. Мыльников В. С. Ж. структ. химии, 1974, т. 15, с. 244.
21. Коновалов Л. В., Мыльников В. С. Там же, 1974, т. 15, с. 709.
22. Гольдинг И. Р., Сладков А. М., Мыльников В. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 330.
23. Денисов Е. П., Смирнов К. К., Мыльников В. С. Физика твердого тела, 1974, т. 16, с. 1782.
24. Мыльников В. С., Теренин А. Н. ДАН СССР, 1964, т. 155, с. 1167.
25. *Mylnikov V., Terenin A. Mol. Phys.*, 1964, v. 8, p. 387.
26. Мыльников В. С. Ж. физ. химии, 1968, т. 42, с. 2168.
27. Мыльников В. С., Дунье А. Н., Низова С. А., Паушкин Я. М. Физические основы электрофотографии. Вильнюс, 1969, с. 216.
28. *Mylnikov V. J. Polym. Sci.*, 1970, С, 30, p. 673.
29. *Mylnikov V. Internat. Conf. on Photography Science*, Moskow, 1970, F48, p. 273.
30. Мыльников В. С., Дунье А. Н., Низова С. А., Паушкин Я. М. Журн. научн. и прикл. фотографии и кинематографии, 1971, т. 2, с. 132.
31. Сухов Д. П., Мыльников В. С. Физика твердого тела, 1975, т. 17, с. 923.
32. Мыльников В. С., Харченко А. А., Соболев М. М. Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 288.
33. Мыльников В. С., Харченко А. А., Гольдинг И. Р., Сладков А. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 822.
34. Мыльников В. С. Журн. научн. и прикл. фотографии и кинематографии, 1979, т. 24, с. 25.
35. Сидаровичус Д. Б., Сладков А. М., Теренин А. Н., Ухин Л. Ю., Левина Ф. А., Мыльников В. С., Рыбалько Г. И. Авт. свид. СССР 187160 (1967); Бюл. изобр., 1967, № 20, с. 81.

36. Левина Ф. А., Мыльников В. С., Рыбалко Г. И., Сидарович И. Б., Сладков А. М., Теренин А. Н. Авт. свид. СССР 169395 (1964); Бюл. изобр., 1966, № 1, с. 152.
37. Левина Ф. А., Рыбалко Г. И., Сидарович И. Б., Сладков А. М., Авт. свид. СССР 165970 (1964); Бюл. изобр., 1964, № 20, с. 82.
38. Жилевич И. И., Сидарович И. Б. Авт. свид. СССР 176620 (1965); Бюл. изобр., 1965, № 23, с. 29.
39. *Sidaravicius I. J. Appl. Optics. Suppl. on Electrophotogr.*, 1969, v. 30, p. 779.
40. Сидарович И. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л., 1968, 140 с.
41. Okamoto Y., Kundu S. H. *J. Phys. Chem.*, 1973, v. 77, p. 2677.
42. Ионов Л. Н., Акимов И. А. Физика и техника полупроводников, 1971, т. 5, с. 2017.
43. Ионов Л. Н., Акимов И. А., Теренин А. Н. *ДАН СССР*, 1966, т. 165, с. 550.
44. *Chem. Eng. News*, Sept., 1971, p. 37.
45. Сладков А. М. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС, 1967.
46. Einhorn H., Voitlander J. Z. *Naturforsch.*, 1963, B. 18a, S. 1373.
47. Hoestery D. C., Letson G. M. *J. Chem. Phys.*, 1964, v. 41, p. 675.
48. Мыльников В. С., Коршак В. В., Левина Ф. А., Лунева Л. К., Сидарович И. Б., Сладков А. М., Теренин А. Н. Авт. свид. СССР 200033 (1966); Бюл. изобр., 1967, № 16, с. 60.
49. Coates G. E., Green M. L. H., Wade K. *Organometallic Compounds*. London: Methuen, 1968, p. 456.
50. Adams D. M. *Metall-Ligand and Related Vibrations*. New York: St. Martin's Press, 1968.
51. Cotton A., Wilkinson G. *Advances in the Inorganic Chemistry*. New York — London — Sydney: Int. Publishers, 1969.
52. Неорганические полимеры. Ред. Стоун Ф., Грехем В. М.: Мир, 1965.
53. Сиенко М., Плейн Р., Хестер Р. *Структурная неорганическая химия*. М.: Мир, 1968, с. 213.
54. Юрьева Л. П. В кн.: Методы элементоорганической химии. π-Комплексы переходных металлов с аренами, дисперсами; соединения с σ-связью С—М. М.: Наука, 1976, с. 350.
55. Сладков А. М., Ухин Л. Ю. Успехи химии, 1968, т. 37, с. 1750.
56. Гольдинг И. Р., Сладков А. М. Там же, 1979, т. 68, с. 1625.
57. Blake D., Calvin G., Coates G. E. *Proc. Chem. Soc.*, 1959, p. 396.
58. Coates G. E., Parkin G. *Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds*. New York, 1961, p. 173.
59. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963, с. 234.
60. Garbusova I. A., Alexanjan V. T., Leites L. A., Golding I. R., Sladkov A. M. *J. Organomet. Chem.*, 1973, v. 54, p. 341.
61. Alexanjan V. T., Garbusova I. A., Golding I. R., Sladkov A. M. *Spectrochim. Acta*, 1975, v. 31A, p. 517.
62. Зиебан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордбере Р., Химрин К., Хедман Я., Иохансон Г., Бергмарк Т., Карлссон С., Линдгрен И., Линдберг Б. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971, с. 493.
63. Вилесов Ф. И. Успехи фотоники. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969, т. 1, с. 5.
64. Cortum G., Braun W., Gerzog G. *Angew. Chem.*, 1963, B. 75, S. 653.
65. Горшкова Г. Н., Касаточкин В. И., Сладков А. М. Ж. физ. химии, 1966, т. 40, с. 1861.
66. Нурумхаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1977, с. 66.
67. Шейкман М. К., Шик А. Я. Физика и техника полупроводников, 1976, т. 10, с. 209.
68. Devore B. H. *Phys. Rev.*, 1956, v. 102, p. 86.
69. Розентейн Л. Д., Вартанян А. Т. *ДАН СССР*, 1960, т. 134, с. 567.
70. Гварамадзе Е. Д., Размадзе А. К., Яшвили К. А., Кандерели Т. К. В сб.: Электронные и ионные процессы в твердых телах. Тбилиси: Мецниереба, 1965, с. 58.
71. Акимов И. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук, Л.: 1969, 401 с.
72. Мыльников В. С., Сидарович И. Б. Электрохимия, 1968, т. 4, с. 596.
73. Роуз А. Основы теории фотопроводимости. М.: Мир, 1966.
74. Williams D. K. *Chem. Rev.*, 1972, v. 72, p. 203.