

УДК 541(64+49)

**ОПТИЧЕСКАЯ ГЕНЕРАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА
В ПОЛИТОЛАНЕ И ЕГО КОМПЛЕКСАХ
С 2,4,7-ТРИНИТРОФЛЮОРЕНОНОМ**

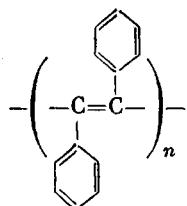
*Каширский И. М., Синицкий В. В., Мячина Г. Ф.,
Ермакова Т. Г., Лопырев В. А.*

Измерен квантовый выход фотоэффекта в политолане (ПТТ) и в ПТТ, содержащем примесь 2,4,7-тринитрофлюоренона (ТНФ). Показано, что сенсибилизация ПТТ акцептором обусловлена наличием комплекса с переносом заряда, содержащего 4-5 звеньев полимера на молекулу акцептора. Комплекс образуется при взаимодействии молекулы ТНФ с блоком непрерывного сопряжения полимера. Максимальная фоточувствительность имеет место в том случае, когда все блоки непрерывного сопряжения полимера связаны в комплексе. Обнаружена полевая зависимость квантового выхода в ПТТ и в ПТТ-ТНФ, которая обусловлена двухступенчатым процессом генерации носителей заряда, включающим образование взаимодействующей электронно-дырочной пары и последующее ее разделение по механизму Онзагера.

Интерес к изучению фотоэлектрических свойств полимеров с системой сопряженных связей обусловлен возможностью практического использования этих материалов, например, в электрофотографии [1–3]. В настоящее время установлено, что многие полимеры с сопряженными связями обладают значительной фотопроводимостью в собственной полосе поглощения [4, 7]. Они могут быть сенсибилизированы органическими акцепторами (хлоранилом, броманилом) вследствие образования комплексов с переносом заряда [5–7]. Такие полимеры сами могут служить эффективными сенсибилизаторами низкомолекулярных органических полупроводников [6–9].

Вместе с тем особенности фотоэффекта в полимерах с системой сопряженных связей исследованы недостаточно полно. В значительной части работ, посвященных этой проблеме, рассматривалась удельная фотопроводимость, измерение которой не позволяет независимо исследовать процессы генерации, рекомбинации и захвата неравновесных носителей заряда.

Целью нашего исследования явилось изучение механизма оптической генерации носителей заряда в полимерах с сопряженными связями и комплексов на их основе. Задача работы включала измерение квантового выхода Φ в политолане (ПТТ)



и его комплексе с органическими акцепторами, а также изучение зависимости этого параметра от напряженности поля, интенсивности света, длины волны и концентрации акцепторной примеси.

Выбор объекта исследований обусловлен тем, что ПТТ является наиболее изученным из класса полимеров с системой сопряженных связей. Для него определена химическая структура [10], исследованы спектр поглощения [11], люминесценция [12] и фотопроводимости [7], оценен длина блока непрерывного сопряжения и показана ее зависимость от условий синтеза [11, 12], измерена концентрация центров локализации и установлен характер их распределения по энергии [13].

Исследовали политолан, полученный термической полимеризацией толана при температуре 400° в течение 6 час по методике [10].

Для измерения квантового выхода использовали электрофотографическую методику [14, 15]. Электрофотографические слои ПТТ получали поливом раствора ПТ в диоксане на полированную очищенную тлеющим разрядом алюминиевую подложку. После нанесения раствора образцы высушивали в течение 10–15 час в парах растворителя до затвердевания, а затем в течение 3–4 час в вакууме при температуре 40–50°. В экспериментах применяли слои толщиной 0,5–3 мкм. Толщину измеряли микроИнтерферометром МИИ-4.

Для исследования эффекта сенсибилизации использовали следующие акцепторы *n*-хлоранил, *n*-броманил, тетрацианэтилен, 2,4,7-тринитрофлюоренон (ТНФ). Образцы готовили по описанной методике из совместных растворов ПТТ с акцепторами.

Изучавшиеся слои заряжали в коронном разряде. Потенциал их измеряли методом вибрирующего зонда [16]. Освещение осуществляли ксеноновой лампой ДКсШ-1000 через монохроматор СФ-4. Интенсивность светового потока измеряли калиброванным термостолбиком.

Предварительные исследования фотопроводимости систем ПТТ – акцептор показали, что введение в ПТТ хлоранила, броманила, тетрацианэтилена в количестве 20–30 вес.% приводит к возрастанию электрофотографической чувствительности всего в 3–5 раз. Слои, содержащие хлоранил и броманил, имеют гетерогенную структуру и представляют собой микрокристаллы акцептора, диспергированные в полимере подобно тому, как это наблюдали в работе [5]. При использовании в качестве примеси ТНФ эффект сенсибилизации достигал 1–2 порядков. Слои, содержащие ТНФ, имеют совершенную однородную структуру.

Учитывая высокую фоточувствительность ПТТ, легированного ТНФ, и тот факт, что в гетерогенных структурах фотоэлектрические свойства могут существенно определяться микрокристаллической фазой акцептора [6–9], исследование влияния последнего на фотопроводимость ПТТ проведены на системах ПТТ–ТНФ. В дальнейшем изложения содержание акцептора в системе приводится в виде отношения плотности молекул ТНФ к плотности элементарных звеньев ПТТ (ТНФ : ПТТ).

Квантовый выход измеряли в условиях сильного поглощения (весь световой поток поглощается в образце). Оказалось, что величина Ф как для чистого ПТТ, так и для системы ПТТ – ТНФ не зависит от знака поверхностного заряда, поэтому ниже приводятся результаты, полученные только при отрицательном поверхностном потенциале. Расчет Ф проводили по формуле

$$\Phi = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta U}{e d N (1-p)},$$

где ε – диэлектрическая проницаемость, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, e – заряд электрона, d – толщина пленки, p – коэффициент отражения, N – число фотонов на 1 см² за время световой экспозиции, ΔU – изменение поверхностного потенциала за время экспозиции. Экспозиции, используемые в эксперименте, обеспечивали выполнение условия $\Delta U \ll U$, где U – начальный потенциал, т. е. изменение проводили в условиях постоянного поля.

Описанная методика позволяет определить Ф при отсутствии рекомбинации захвата носителей заряда в объеме образца. Для органических полупроводников величина Ф в которых может являться функцией напряженности приложенного поля [14, 15], критерием выполнения этого условия может служить независимость от толщины образца при постоянной напряженности поля.

Мы исследовали зависимость Ф от толщины слоев. Разброс в значениях Ф при изменении толщины образца в диапазоне 0,6–1,6 мкм в постоянном поле составлял 30%, что находится в пределах точности эксперимента. Предполагая, что сдвиг Ф для ионизированных носителей существенно меньше толщины слоя, следует ожидать экспоненциальную зависимость Ф от толщины, т. е. различия в значениях Ф для пленок различных толщин должны быть в этом случае существенно больше, чем наблюдавшиеся экспериментально. Следовательно, можно считать, что в наших экспериментальных условиях все генерированные в объеме носители заряда достигают границы образца.

Предельный потенциал зарядки изученных слоев пропорционален их толщине, что свидетельствует об однородном распределении поля в объеме образца.

Косвенным свидетельством в пользу отсутствия рекомбинации может служить сопоставление зависимостей фототока от интенсивности света, полученных в стационарных условиях на поверхностных образцах подобному тому, как описано в работе [7] (рис. 1, а), и в электрофотографическом режиме путем дифференцирования начальных участков кривых разрядки слоев по известной методике [16] (рис. 1, б). Видно, что при слабых полях (стационарные условия) эти зависимости

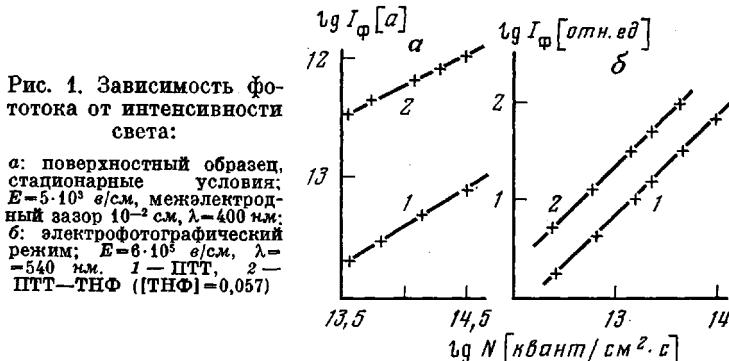


Рис. 1. Зависимость фототока от интенсивности света:

а: поверхный образец, стационарные условия; $E=5 \cdot 10^3 \text{ в/см}$, межэлектродный зазор 10^{-2} см , $\lambda=400 \text{ нм}$; б: электрофотографический режим; $E=6 \cdot 10^3 \text{ в/см}$, $\lambda=540 \text{ нм}$. 1 — ПТТ, 2 — ПТТ—THF ($[\text{THF}]=0,057$)

как для чистого ПТТ, так и для системы ПТТ — ТНФ описываются степенным законом с показателем 0,5, что свидетельствует о бимолекулярном характере рекомбинации. В полях 10^5 – 10^6 в/см (электрофотографический режим) зависимость фототока от интенсивности света линейна. Это значит, что при высоких напряженностях электрического поля время дрейфа генерированных светом носителей меньше их времени жизни относительно центров рекомбинации, определяющих величину фотопроводимости при слабых полях.

На рис. 2, а представлена спектральная зависимость Φ для ПТТ и слоев ПТТ с различным содержанием ТНФ. Обращает на себя внимание большое значение Φ , свидетельствующее о высокой эффективности процесса генерации в ПТТ. Спектральная зависимость Φ коррелирует со спектром поглощения ПТТ и имеет обычный для полимеров с системой сопряженных связей протяженный спад в длинноволновую область.

Для сенсибилизованных слоев величина Φ значительно больше, а зависимость $\Phi=f(\lambda)$ смешена в сторону длинных волн, так что наибольший эффект сенсибилизации имеет место в диапазоне 550–600 нм.

Кривая $\Phi=f(\text{THF} : \text{ПТТ})$ (рис. 3) имеет максимум при относительном содержании акцептора 0,25.

Сдвиг спектральной зависимости Φ в длинноволновую область свидетельствует о том, что увеличение фоточувствительности слоев ПТТ, содержащих ТНФ, связано с образованием комплексов с переносом заряда. Для подтверждения этого факта и определения состава комплекса мы исследовали взаимодействие ПТТ и ТНФ в растворе методом дипольных моментов. На рис. 4 представлена зависимость диэлектрической проницаемости ϵ раствора ПТТ — ТНФ в бензоле от относительного содержания акцептора при постоянной концентрации полимера 0,014 моль/л. Как видно, кривая имеет четкий излом, указывающий на образование устойчивого комплекса. По абсциссе точки излома было определено, что он содержит 4–5 элементарных звена ПТТ на 1 молекулу акцептора. Согласно выводам работ [11, 12], блок непрерывного сопряжения в ПТТ содержит 4–5 элементарных звеньев. Следовательно, молекула ТНФ образует комплекс с каждым блоком непрерывного сопряжения макромолекулы ПТТ. Тот факт, что максимальное значение фоточувствительности наблюдается в слоях с относительным содержанием ТНФ 0,25, показывает, что в твердом состоянии образуется комплекс того же состава, что и в растворе, а генерация носителей заряда происходит при возбуждении комплекса. Полученные результаты подтверждают выводы работы [17], авторы которой на основании сопоставления значений констант

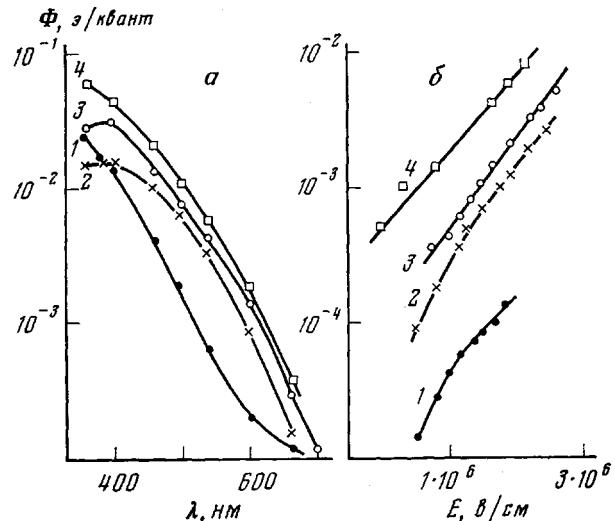


Рис. 2. Зависимость величины Φ от длины волны при $E=2 \cdot 10^6$ в/см
(a) и от напряженности поля (б) для ПТТ (1) и системы ПТТ–
ТНФ (2–4). Содержание ТНФ 0,028 (2), 0,057 (3) и 0,38 (4)

комплексообразования ряда полимеров с сопряженными связями (включая ПТТ) и некоторых низкомолекулярных соединений высказали предположение о том, что при образовании комплексов на основе указанных полимеров происходит взаимодействие акцептора с блоком сопряжения.

Очевидно, что рост Φ с увеличением содержания ТНФ в слое обусловлен ростом концентрации комплексов с переносом заряда. Максимальное значение Φ наблюдается в тот момент, когда все блоки непрерывного сопряжения полимера образуют комплекс с ТНФ. Дальнейшее увеличение содержания ТНФ приводит к относительному уменьшению концентрации комплекса в слое и, возможно, к уменьшению вероятности образования носителей заряда отдельным центром вследствие изменения характера его взаимодействия с ближайшим окружением. Значение Φ при этом уменьшается.

Мы исследовали также зависимость величины Φ от напряженности поля E для ПТТ и системы ПТТ – ТНФ с различным содержанием акцептора (рис. 2, б). Как видно, для чистого ПТТ и для слоев, содержащих акцептор, имеет место сильная зависимость Φ от E . Для сенсибилизованных слоев с большим содержанием акцептора эта зависимость подчиняется степенному закону. Показатель степени m при $E \sim 10^6$ в/см меняется от 3,2 до 2,4 при увеличении содержания акцептора – от 0,028 до 0,38. Для слаболегированных слоев и чистого ПТТ полевая зависимость Φ более сложна. Так, для ПТТ значение m уменьшается от 3,4 до 2,4 при увеличении поля от $7 \cdot 10^5$ до $2 \cdot 10^6$ в/см.

Зависимость квантового выхода от напряженности поля исследовали ранее в некоторых низкомолекулярных органических полупроводниках [14], в комплексах поли-*N*-винилкарбазола (ПВК) с ТНФ [15]. В этих работах показано, что зависимость величины Φ от напряженности поля может быть объяснена процессом генерации, включающим две стадии: диссоциацию молекулярного экситона с образованием электрона и дырки и последующее разделение носителей противоположных знаков, связанное с преодолением кулоновского поля. Согласно данным [14, 15], внешнее поле влияет на образование свободных носителей заряда только на второй стадии. В молекулярных кристаллах типа антрацена влияние поля на процесс генерации обусловлено эффектом Пула – Френкеля [14]. Для объяснения полевой зависимости Φ полимерных комплексов ПВК – ТНФ использовали модель Онзагера [15], предсказывающую в области полей

10^5 – 10^6 в/см степенную зависимость

$$\Phi = C \Phi_0 E^m,$$

где C – коэффициент пропорциональности, Φ_0 – число связанных электронно-дырочных пар, приходящихся на поглощенный фотон.

Результаты, полученные нами, хорошо согласуются с моделью генерации, предложенной в работе [15]. Согласно теории Онзагера, показатель степени m определяется начальным пространственным разделением электронно-дырочной пары r_0 . Оценка параметра r_0 для системы ПТТ –

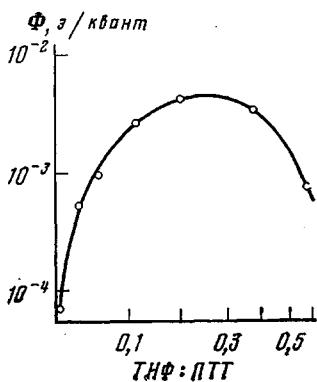


Рис. 3

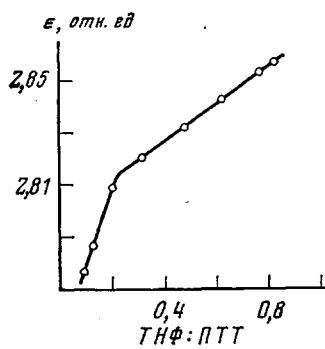


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость квантового выхода от относительного содержания ТНФ в системе ПТТ–ТНФ

Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ раствора ПТТ и ТНФ в бензоле от относительного содержания ТНФ. Концентрация полимера 0,014 моль/л

ТНФ на основании данных [15] показала, что значение r_0 меняется от 15 до 22 Å при увеличении содержания ТНФ от 0,028 до 0,380. Φ_0 для наших объектов близко к единице, что указывает на принципиальную возможность создания на основе ПТТ высокочувствительных фотополупроводниковых материалов.

Авторы выражают благодарность В. Модонову за измерение диэлектрических параметров комплексов с переносом заряда ПТТ – ТНФ в растворе.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
26 XI 1979

Институт прикладной физики
при Иркутском государственном
университете

Литература

- Л. Д. Розенштейн, Д.-И. Б. Сидаровичюс, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, А. А. Берлин, Авт. свид. 207723, 1966; Бюлл. изобретений, 1968, № 2, 167.
- Л. Д. Розенштейн, Д.-И. Б. Сидаровичюс, М. И. Черкашин, М. Г. Чайсер, А. А. Берлин, Авт. свид. 207724, 1966; Бюлл. изобретений, 1968, № 2, 167.
- М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Н. А. Наумова, Л. В. Семенова, Е. И. Балобанов, Авт. свид. 483648, 1972; Бюлл. изобретений, 1975, № 33, 133.
- В. С. Мыльников, Успехи химии, 43, 1821, 1974.
- А. А. Берлин, И. А. Драбкин, Л. Д. Розенштейн, М. И. Черкашин, М. Г. Чайсер, П. П. Кисилица, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1339.
- В. В. Синицкий, Н. В. Казанская, Л. Д. Розенштейн, М. И. Черкашин, Ю. Г. Кряжев, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1069.
- В. В. Синицкий, Г. Ф. Мачина, Ю. Г. Кряжев, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 969.
- А. М. Мешков, И. А. Акимов, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Авт. свид. 266562, 1968; Бюлл. изобретений, 1970, № 11, 189.

9. И. Сидарович, М. И. Черкашин, Б. Г. Задонцев, М. Г. Чусер, А. Н. Чигирь, П. П. Кисилица, И. М. Щербакова, А. М. Мешков, И. А. Акимов, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 527.
 10. П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1959.
 11. И. А. Драбкин, В. И. Парюк, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Г. Чусер, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А10, 1727, 1968.
 12. В. Ф. Гачковский, П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А10, 528, 1968.
 13. А. М. Фомин, В. М. Мисан, Л. А. Беркович, М. И. Черкашин, Высокомолек. соед., А19, 1454, 1977.
 14. Ю. А. Чекрасов, сб. Органические полупроводники, «Наукова думка», 1976, стр. 93.
 15. Р. I. Melz, J. Chem. Phys., 57, 1694, 1972.
 16. Р. Шафферт, Электрофотография, «Мир», 1968.
 17. И. Д. Калихман, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А13, 1459, 1971.
-

OPTICAL GENERATION OF CHARGE CARRIERS IN POLYTOLANE AND ITS COMPLEXES WITH 2,4,7-TRINITROFLUORENONE

*Kashtrskii I. M., Sintetskii V. V., Myachina G. F., Yermakova T. G.,
Lopyrev V. A.*

Summary

The quantum yield of photoeffect in polytolane (PT) and in PT with some amount of 2,4,7-trinitrofluorenone (TNF) has been measured. It has been shown that the sensitization of PT by acceptor is related with the existance of charge-transfer complex containing 4-5 units of a polymer per an acceptor molecule. The complex is formed as a result of the interaction of TNF with a block of continious conjugation of a polymer. The maximum photosensitivity is observed when all the blocks of continious conjugation are binded into complex. The field dependence of the quantum yield in PT and PT-TNF complex is observed being explained by the two-stage process of the generation of charge carriers with a formation of interacting electron-hole pair and its consequent separation following the Onzager's mechanism.
