

УДК 541(64+14)

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИ-*N*-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛА

Ундзенас А. И., Рушкис Д. Д.

Изучены некоторые фотофизические свойства слоев бромированного поли-*N*-эпоксипропилкарбазола. Бромирование полимера приводит к уменьшению его фоточувствительности. В процессе фотогенерации носителей заряда принимают участие синглетные экситоны. Наиболее эффективными сенсибилизаторами исследуемых слоев являются пирилиевые соли.

Широко известны высокомолекулярные и олигомерные органические фотополупроводники и способы их получения, такие как полимеризация ацетилена и его производных, синтез полифениленов методами Вюрца — Фиттига и Ульмана, синтез полимеров с системой сопряженных связей в основной цепи [1]. Однако эти фотополупроводниковые полимеры характеризуются темным цветом, плохой растворимостью в обычных органических растворителях, высокими температурами стеклования и низкой фоточувствительностью. Лучшими физико-механическими и оптическими свойствами обладают фотополупроводниковые полимеры, в которых системы сопряженных связей содержатся только в боковых привесках, а главная цепь имеет характер насыщенного алифатического соединения. Одним из представителей этого класса полимеров является поли-*N*-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК), применяемый в настоящее время для изготовления органических электрофотографических слоев [2]. Однако всевозрастающие требования, предъявляемые к электрофотографической аппаратуре микрофильмирования, отображения и размножения информации, предполагают использование фотополупроводниковых систем с более высокой фоточувствительностью. Одним из способов улучшения электрофотографических свойств слоев на основе ПЭПК является его химическое модификация, в частности бромирование.

В настоящей работе предпринята попытка изучить некоторые электрофотографические свойства химически модифицированного ПЭПК (монобром-ПЭПК), а также провести сравнение фотофизических процессов, протекающих в слоях ПЭПК и монобром-ПЭПК.

Использовали монобром-ПЭПК, полученный мягким бромированием ПЭПК *N*-бромусукцинимидом по методике [3]. ПЭПК получали анионной олигомеризацией *N*-(2,3-эпоксипропил)карбазола с применением едкого калия в качестве катализатора. Концевые двойные связи гидролизовали соляной кислотой. Олигомер имел следующие характеристики: $M_w = 1310$, $M_n = 1200$ и степень полидисперсности 1,09. По данным спектров ЯМР, атом брома находится в карбазолильном радикале в положении 3 или 6. В ИК-спектре полимера имеются полосы, характерные для 1,2,4-замещенного бензольного кольца, которые отсутствуют в спектре исходного ПЭПК. Данные элементного анализа соответствуют монобромированному ПЭПК. Измерение ММ методом холодной эбулиоскопии показало, что степень полимеризации исходного ПЭПК не уменьшается. Температура стеклования, оцененная из термомеханической кривой, составляет $95-100^\circ$, в то время как T_g исходного ПЭПК $60-65^\circ$. Рентгеноструктурный анализ показал, что монобром-ПЭПК, как и исходный ПЭПК, является аморфным веществом без каких-либо признаков упорядоченности.

Для изучения фотофизических процессов в слоях монобром-ПЭПК использовали следующие низкомолекулярные соединения: нафталин, флуорен, антрацен, перилен, диметилтерефталат, *n*-фенилendiамин и бензидин ($4,4'$ -диаминодифенил). Эти вещества интересны тем, что они оказывают влияние на миграцию молекулярных возбуждений, фотогенерацию носителей заряда и их транспорт в карбазолильсодержащих соединениях. Нафталин, флуорен и диметилтерефталат перекристаллизовывали

из бензола. Антрацен и перилен очищали хроматографически с последующей перекристаллизацией из бензола. Ароматические диамины специально очищали до индивидуальных веществ. Температуры плавления низкомолекулярных веществ соответствовали справочным данным.

В качестве сенсибилизирующих добавок использовали арилметановый ксантеновый краситель родамин 6Ж, электроноакцепторные соединения 2,4,7-тринитро-9-флуоренон и 2,4,5,7-тетранитро-9-флуоренон, а также представители пирилиевых солей – перхлорат 2,4,6-трифенилпирилия и тетрафторборат 2,6-динафтил-4-анизилпирилия. Эти соединения являются наиболее эффективными сенсибилизаторами по отношению к ПЭПК.

Для полива слоев готовили 10%-ный раствор монобром-ПЭПК в очищенном над P_2O_5 и свежеперегнанном 1,2-дихлорэтане и вводили сенсибилизаторы или низкомолекулярные соединения. Слои поливали на стеклянные подложки с электропроводным подслоем SnO_2 и высушивали в сушильном шкафу при 75° в течение 6–8 ч. Толщину слоев измеряли с помощью микронафтографометра Линника МИЦ-4. Она составляла 3–4 мкм.

Для изучения электрофотографических свойств слоев монобром-ПЭПК их заряжали положительным зарядом с помощью скоротрона до напряженности электрического поля $5 \cdot 10^7$ В·м $^{-1}$ (50 В/мкм). Поверхностный потенциал измеряли с помощью динамического электрометра. Источником монохроматического излучения света в УФ- и видимой областях спектра служили ксеноновая лампа ДКсЭл-1000-1 и монохроматор МДР-2.

Энергетическую интенсивность излучения, падающего на поверхность слоя, измеряли с помощью радиационного термоэлемента РГН-5. Фоточувствительность слоев S оценивали по полуспаду начального потенциала. Остаточный потенциал $U_{ост}$ определяли при освещении слоев сильноглещающим светом с $\lambda = 300$ нм. Экспозицию подбирали так, чтобы она в 10 раз превышала экспозицию, необходимую для достижения полуспада поверхностного потенциала чистых слоев при той же длине волны света. Погрешность измерений электрофотографических параметров слоев составляла 15%. УФ-спектры поглощения снимали с помощью регистрирующего спектрофотометра «Specord UV-VIS».

Изучение монобром-ПЭПК представляет интерес с точки зрения как поиска новых фотополупроводниковых полимеров с улучшенными электрофотографическими свойствами, так и изучения фотофизических процессов, протекающих в его слоях. Наличие в составе модифицированного ПЭПК тяжелого атома брома должно способствовать интеркомбинационной конверсии молекулярных возбуждений $S_1 \rightarrow T_1$. Поэтому при поглощении света из УФ-области спектра наряду с синглетными экситонами в слое будут присутствовать и триплетные, что может придать специфические особенности фотогенерации свободных носителей заряда.

Для описания фотофизических процессов, протекающих в органических полимерных карбазолилсодержащих фотополупроводниковых слоях можно использовать следующую упрощенную схему. При взаимодействии УФ-излучения с фотополупроводниковым полимером карбазолил (или бромкарбазолил) переходит в возбужденное состояние. Однако в ближней УФ-области этой энергии, по всей вероятности, недостаточно для образования свободных носителей заряда путем автоионизации возбужденного хромофора. В работе [4] показано, что ширина запрещенной зоны в аналоге ПЭПК поли-*N*-винилкарбазоле (ПВК) составляет 5,3 эВ. Однако в таких полимерных системах возможна эффективная миграция как синглетных, так и триплетных экситонов [5, 6]. Таким образом, за время жизни экситона он успевает побывать на многих карбазолилах. По-видимому, обязательным условием фотогенерации носителей заряда является способность возбужденного карбазолила вступать во взаимодействие с молекулой сенсибилизирующей добавки с образованием промежуточного бимолекулярного комплекса. Карбазолил (бромкарбазолил) является электронодонорным компонентом, а молекула сенсибилизирующей добавки должна проявлять электроноакцепторные свойства. Поэтому бимолекулярное образование должно иметь характер электронодонорно-акцепторного (ЭДА) комплекса. Такими комплексами могут быть комплексы с переносом заряда, эксиплексы, экстерплексы, комплексы столкновения. Молекулы сенсибилизатора и продуктов окисления и фотоокисления олигомера выступают как электроноакцепторные компоненты комплексов. В работе [7] было высказано предположение, что фотополупроводниковые свойства ПЭПК обусловлены наличием в олигомере незначительного количества хинонимидных соединений. Так как в ЭДА-комплексах уже

имеется частичный перенос электрона, то при совместном действии тепловой энергии kT и электрического поля (термополевой фактор) в слое происходит диссоциация некоторой части комплексов с образованием катион-радикалов карбазолила и анион-радикалов молекул сенсибилизирующей примеси. Диссоциация ЭДА-комплекса может быть описана в терминах теории геминатной рекомбинации Онзагера [8]. Необходимо отметить, что образование ЭДА-комплекса возможно только в таких местах слоя, где расстояние и геометрия взаимного расположения карбазолила и молекулы сенсибилизирующей примеси благоприятствует возникновению промежуточного бимолекулярного комплекса. Транспорт носителей заряда в слоях ПЭПК и монобром-ПЭПК может быть описан стохастической прыжковой теорией Шера – Монтрола [9, 10].

Таким образом, в приведенной схеме можно выделить следующие три стадии: 1) миграция электронного возбуждения, 2) фотогенерация носителей заряда и 3) транспорт носителей заряда. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что генерация и транспорт в карбазолилсодержащих аморфных полимерных фотополупроводниках могут быть описаны в терминах окислительно-восстановительной реакции. При генерации носителей заряда нейтральный карбазолил окисляется с образованием катион-радикала, а молекула сенсибилизирующей добавки восстанавливается до анион-радикала. Электрон локализуется на молекуле красителя или продукта окисления (фотоокисления) и в транспорте не принимает участия. Дырка же двигается в электрическом поле по системе высших занятых молекулярных орбиталей карбазолилов, т. е. имеет место взаимодействие между катион-радикалом и нейтральным карбазолилом.

Все три стадии схемы необходимо учитывать только в случае селективного возбуждения карбазолильного хромофора. При поглощении молекулами сенсибилизаторов света из видимой области спектра отпадает первая стадия, а в образовании ЭДА-комплекса принимают участие возбужденная молекула сенсибилизатора и карбазолил(бромкарбазолил) в основном состоянии. Здесь миграция электронной энергии возбуждения маловероятна из-за большого расстояния между молекулами сенсибилизатора, а передача энергии через карбазолил по индуктивно-резонансному диполь-дипольному механизму невозможна из-за большого различия в энергиях электронных уровней. Вследствие малой концентрации сенсибилизатора и малой толщины слоев также следует исключить перенос энергии по каналу испускание – поглощение.

Таким образом, электрофотографические и фотофизические свойства фотополупроводниковых карбазолилсодержащих полимеров будут определяться всеми тремя (в случае поглощения полимера) или последними двумя (в случае поглощения сенсибилизатора) стадиями вышеупомянутой схемы. Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты при исследовании слоев монобром-ПЭПК интерпретируются ниже в свете этой схемы.

На рис. 1 приведено спектральное распределение фоточувствительности положительно заряженных слоев монобром-ПЭПК и ПЭПК в УФ-области спектра. Там же представлены электронные спектры поглощения дихлорэтановых растворов этих соединений. Сравнение спектров поглощения показывает, что введение атома брома в карбазолильный радикал приводит к батохромному сдвигу полос поглощения. Максимумы первых двух полос (O, O – переходы) в ПЭПК находятся при 345 (${}^1L_a \leftarrow {}^1A$) и 295 нм (${}^1L_a \leftarrow {}^1A$), в то время как у модифицированного образца они находятся при 355 и 300 нм. Кривые фоточувствительности симбатны кривым поглощения, что может быть объяснено поверхностной генерацией носителей заряда. При отрицательной зарядке фоточувствительность S слоев при $\lambda < 355$ нм практически отсутствует. Из этого следует, что в обоих фотополупроводниках подвижными носителями являются дырки.

В литературе имеются весьма противоречивые данные относительно величины S бромированного ПВК. Иными с сотр. [11] указывает, что введение брома в 3 или 6 положение карбазолила ПВК приводит к увеличению S слоев. В противоположность этим данным, Гриффитс с сотр. [12]

получил более низкие значения S бромированного ПВК по сравнению с исходным полимером. Окамото с сотр. [13] делают вывод, что фотополупроводниковые свойства обоих полимеров приблизительно одинаковы, хотя фототок в случае дырочной проводимости в 2 раза больше у бромированного ПВК. Сравнение спектров фоточувствительности ПЭПК и монобром-ПЭПК (рис. 1) показывает, что бромированный олигомер характеризуется меньшей фоточувствительностью. Поскольку остаточный потенциал $U_{\text{ост}}$ в обоих образцах имеет одинаковые значения (10–15%), можно считать, что концентрация глубоких центров прилипания в них приблизительно одинакова и поэтому меньшее значение S монобром-ПЭПК, по-видимому, объясняется ухудшением условий генерации дырок.

Так как в слоях монобром-ПЭПК при поглощении света могут образоваться не только синглетные, но и триплетные экситоны, представляет

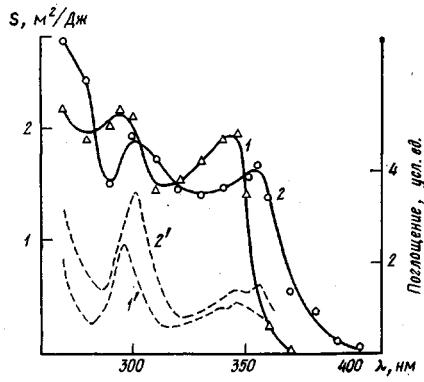


Рис. 1

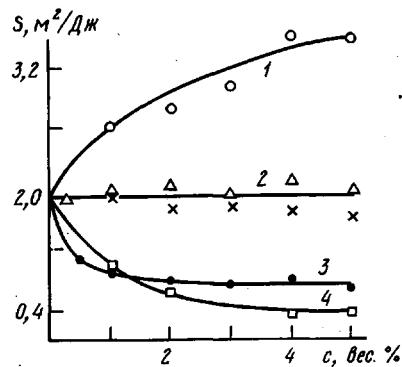


Рис. 2

Рис. 1. Спектры фоточувствительности слоев ПЭПК (1) и монобром-ПЭПК (2), а также спектры поглощения растворов ПЭПК (1') и монобром-ПЭПК (2'). Здесь и на рис. 2–4: $E=5 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, положительное зарядение

Рис. 2. Зависимость фоточувствительности слоев монобром-ПЭПК от концентрации низкомолекулярных соединений: 1 – диметилтерефталат, 2 – нафталин и флуорен, 3 – антрацен, 4 – перилен. $\lambda=300 \text{ нм}$

интерес определение типа экситонов, принимающих участие в генерации носителей заряда. В таких системах под влиянием внутреннего эффекта тяжелого атома происходит эффективная интеркомбинационная конверсия $S_i \rightarrow T_i$. Например, в поли-3,6-дибромвинилкарбазоле при комнатной температуре вовсе не наблюдается люминесценция, а при температуре жидкого азота имеет место только фосфоресценция [14]. В работе [13] было высказано предположение, что триплетные возбужденные состояния могут влиять на механизм генерации носителей. Однако в этой же работе показано, что в процессе генерации носителей заряда в слоях бромированного ПВК принимают участие только синглетные экситоны. В свете таких противоречивых данных несомненный интерес представляет выяснение этого вопроса в случае слоев монобром-ПЭПК. Для этой цели мы вводили в слои нафталин и флуорен, которые являются эффективными ловушками триплетных молекулярных возбуждений в карбазолилсодержащих полимерах, а также антрацен и перилен, которые одновременно тушат как синглетные, так и триплетные экситоны [13]. На рис. 2 приведена зависимость S для слоев монобром-ПЭПК при $\lambda=300 \text{ нм}$ (1L_a) от содержания введенных ловушек. Аналогичные зависимости были получены и в полосе поглощения 1L_b (355 нм). Видно, что нафталин и флуорен не оказывают влияния на фоточувствительность слоев, в то время как антрацен и перилен понижают ее. На рис. 3 приведено спектральное распределение фоточувствительности слоев монобром-ПЭПК в УФ-области, содержащих 2 вес. % антрацена и 1 вес. % перилена. Там же для сравнения приведен спектр фоточувствительности чистого монобром-ПЭПК. Следует отметить, что низкомолекулярные добавки не оказывают влияния на транспорт ды-

рок, т. е. не изменяют $U_{\text{ост}}$ слоев. Эти результаты указывают на то, что только синглетные экситоны ответственны за генерацию носителей в слоях монобром-ПЭПК.

Ранее нами [15] было показано, что антрацен проявляет необычный сенсибилизирующий эффект по отношению к ПЭПК. Как видно из рис. 3 этот эффект характерен и для системы монобром-ПЭПК – антрацен. Аналогично себя ведет и перилен. Антрацен и перилен формально можно считать спектральными сенсибилизаторами модифицированного ПЭПК, так как они в первых полосах собственного поглощения повышают фоточувствительность слоев. На рис. 3 видно возрастание значения S около 380 (полоса антрацена) и 440 нм (полоса перилена), где олигомерный фото полупроводник поглощает весьма незначительно. Однако антрацен и пе-

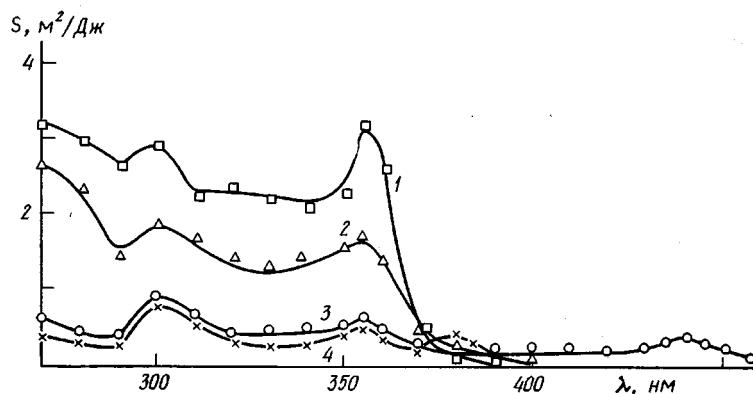


Рис. 3. Спектры фоточувствительности слоев монобром-ПЭПК, содержащих разные низкомолекулярные примеси: 1 – 2 вес.% диметилтерефталата, 2 – без добавок, 3 – 1 вес.% перилена, 4 – 2 вес.% антрацена

рилен от истинных спектральных сенсибилизаторов отличается тем, что они понижают фоточувствительность слоев в области собственного поглощения моноброму-ПЭПК, т. е. являются химическими десенсибилизаторами.

На рис. 2 и 3 также показано влияние диметилтерефталата на фоточувствительность слоев монобром-ПЭПК. Это низкомолекулярное вещество обладает электроноакцепторным характером и с ПВК или ПЭПК образует эксиплексы [14], которые под действием термополевого фактора претерпевают диссоциацию, что значительно увеличивает фоточувствительность слоев. Диметилтерефталат повышает значение S для слоев монобром-ПЭПК, хотя и не так значительно, как в случае ПЭПК [15]. По-видимому, наличие массивного атома брома в карбазолиле не создает значительных препятствий при образовании эксиплекса. Кроме того, полученные результаты указывают на наличие миграции синглетной энергии возбуждения в слоях монобром-ПЭПК, так как прямая передача энергии от бромкарбазолила к молекуле диметилтерефталата по индуктивно-резонансному механизму невозможна из-за большого энергетического несоответствия электронных уровней.

Таким образом, более низкую фоточувствительность монобром-ПЭПК по сравнению с ПЭПК можно объяснить потерей части синглетных экситонов в результате интеркомбинационной конверсии. Образовавшиеся триплетные состояния в слоях при комнатной температуре, по-видимому, эффективно безызлучательно деградируют в основное состояние ($T_1 \rightarrow S_0$). Фоточувствительность слоев монобром-ПЭПК связана с той долей не успевших перейти в триплетное состояние синглетных экситонов, которая с электроноакцепторными примесями образует ЭДА-комплекс. Безызлучательная миграция энергии по синглетным уровням в слоях монобром-ПЭПК, по-видимому, конкурирует с интеркомбинационной конверсией.

На транспорт дырок в слоях монобром-ПЭПК могут оказывать влияние вещества с более низким потенциалом ионизации, чем у бромкарбазолила. В работе [15] было показано, что ароматические амины в слоях

ПЭПК создают глубокие центры прилипания для дырок. Для проверки этого по отношению к бромированному аналогу использовали *n*-фенилендиамин и бензидин. Уже следы этих веществ приводят к резкому уменьшению фоточувствительности и увеличению $U_{\text{ост}}$ слоев. Например, при введении 0,2 вес.% ароматических диаминов $U_{\text{ост}}$ увеличивается до 70–75%.

Поскольку слои монобром-ПЭПК поглощают и проявляют фоточувствительность только в УФ-области спектра, для придания фоточувствительности в видимой области их необходимо сенсибилизировать. В качестве сенсибилизирующих добавок в слои вводили родамин 6Ж, полинитрофлуореноны и пирилиевые соли. Эти сенсибилизаторы используются при

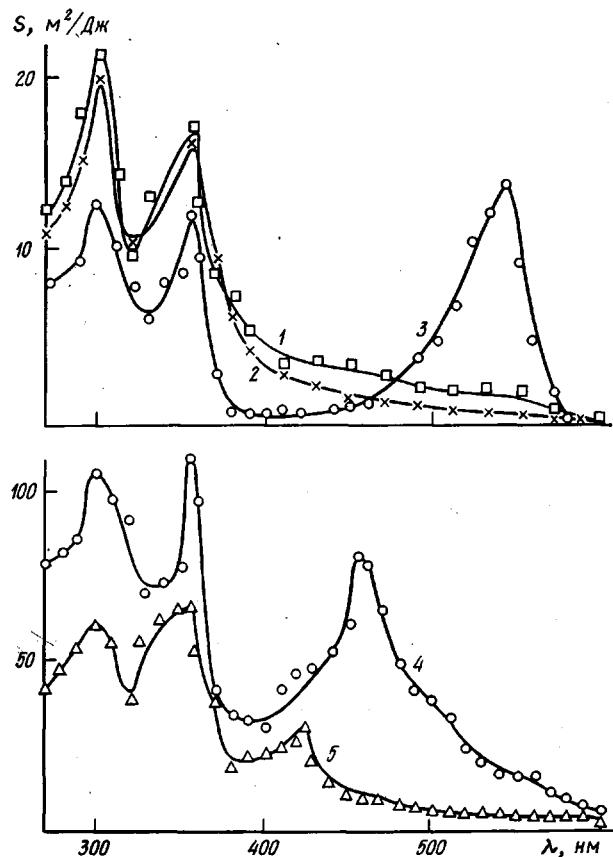


Рис. 4. Спектры фоточувствительности сенсибилизованных слоев монобром-ПЭПК: 1 – 5 мол.% 2,4,7-тринитро-9-флуоренона; 2 – 5 мол.% 2,4,5,7-тетранитро-9-флуоренона; 3 – 1 мол.% родамина 6Ж; 4 – 1 мол.% тетрафторбората 2,6-динафтил-4-анизилпирилия; 5 – 1 мол.% перхлората 2,4,6-трифенилпирилия

изготовлении электрофотографических слоев на основе ПЭПК. На рис. 4 приведены спектры фоточувствительности слоев, сенсибилизованных красителем и полинитрофлуоренонами (кривые 1–3) и пирилиевыми сенсибилизаторами (кривые 4, 5). По своей фоточувствительности сенсибилизованные слои монобром-ПЭПК превосходят аналогичные слои ПЭПК, в особенности в случае сенсибилизации слоев солями пирилия. Это объясняется более высоким квантовым выходом фотогенерации носителей заряда в сенсибилизованных слоях монобром-ПЭПК. Можно предположить, что наличие атома брома в карбазольном кольце приводит к некоторым пространственным затруднениям при образовании бинарного комплекса между бромкарбазолилом и пирилиевым катионом. Однако исключительно высокое средство к электрону пирилиевого катиона все-таки обеспечивает перенос электрона на большие расстояния от бромкарбазолила на пири-

лиевую соль по сравнению с системой ПЭПК – пирилиевая соль. Это может привести к значительному разделению зарядов ионной пары, в результате чего понижается вероятность геминатной нейтрализации и имеет место эффективная диссоциация ЭДА-комплекса в электрическом поле с образованием подвижной дырки.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты показывают, что сенсибилизированные слои монобром-ПЭПК по своим электрофотографическим свойствам превосходят аналогичные слои на основе ПЭПК и могут быть использованы для изготовления слоев с повышенной фоточувствительностью.

В заключение авторы выражают благодарность И. Сидаравичюсу за ценные замечания при обсуждении статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Лунин А. Ф., Низова С. А. Органические полимерные полупроводники. М.: Химия, 1971. 224 с.
2. Ундзенас А. И., Гайдялис В. И., Сидаравичюс И. Б., Кавалюнас Р. И., Дубеникис Н. К., Зданавичюс И. И. Электрофотографический материал. А. с. 503200 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1976, № 6.
3. Ундзенас А., Кадзяускас П., Буткус Э., Каплунова Д. Ж. научн. и приклад. фотограф. и кинемат., 1981, т. 26, № 1, с. 63.
4. Giro G., Di Marco P. Thin Solid Films, 1979, v. 59, № 1, p. 91.
5. Klöpffer W. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, № 6, p. 2337.
6. Klöpffer W., Fischer D. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1973, № 40, p. 43.
7. Ундзенас А., Гражуявичюс Ю., Урbonaviciene Я. Лит. физ. сб., 1981, т. 21, № 6, с. 106.
8. Onsager L. Phys. Rev., 1938, v. 54, № 10, p. 554.
9. Scher H., Montroll E. Phys. Rev., 1975, v. 12, № 6, p. 2455.
10. Гайдялис В., Монгрилас Э., Пажера А. Лит. физ. сб., 1979, т. 19, № 3, с. 383.
11. Inami A., Morimoto K., Murakami Y. Pat. 3421891 (USA), 1969.
12. Griffiths C. H., Okumura K., Van Laeken A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 9, p. 1627.
13. Okamoto K., Oda N., Itaya A., Kusabayashi S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, № 5, p. 1415.
14. Okamoto K., Kusabayashi S., Yokoyama M. In: Electrophotography/Ed. White D. R. Columbia, 1974, p. 152.
15. Ундзенас А., Усс В., Людкевичюс А. Лит. физ. сб., 1982, т. 22, № 3, с. 94.

Поступила в редакцию
15.III.1982

PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF MODIFIED POLY-N-EPOXYPROPYL CARBAZOLE

Undzenas A. I., Rushkis D. D.

Summary

Some photophysical properties of layers of brominated poly-N-epoxypropyl carbazole have been studied. Bromination of the polymer results in the decrease of its photosensitivity. Singlet excitones take part in the process of photogeneration of the charge carriers. Pyrilium salts are the most effective sensitizers in studied layers.