

YILB 541(64+14):547-553

© 1991 г. А. Ю. Крюков, А. А. Пахратдинов, Е. Б. Хайлова,
А. В. Ванников, Х.-Х. Хёрхольдт, Т. Штолле

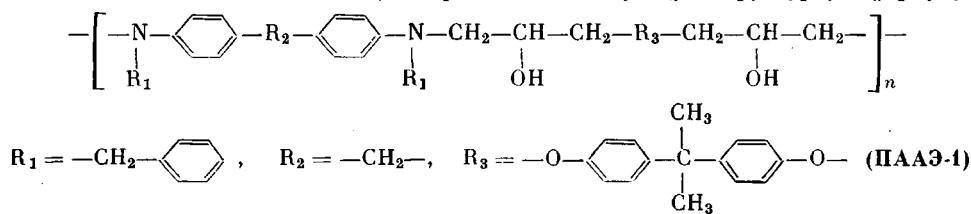
ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИАДДУКТОВ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ С ДИЭПОКСИДАМИ

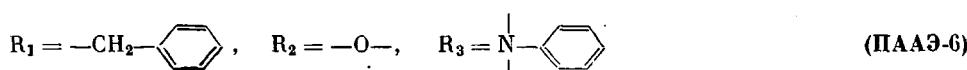
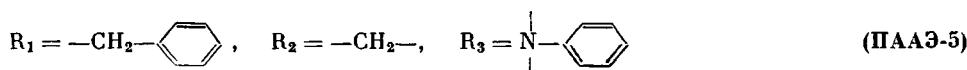
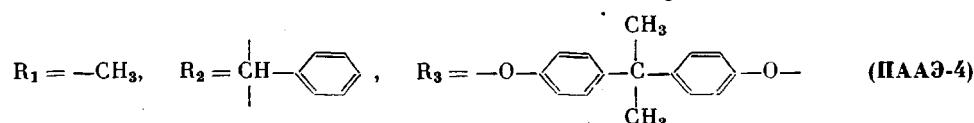
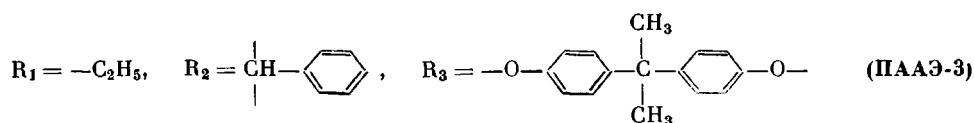
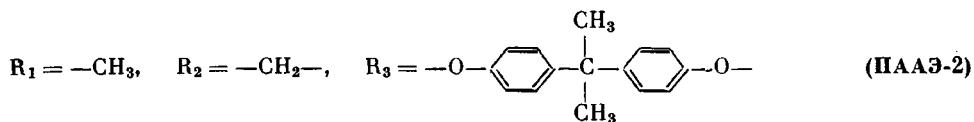
Проведено исследование эффекта фотохимической сенсибилизации электрофотографических слоев на основе линейных полиаддуктов ароматических аминов с диэпоксидами в электрофотографическом режиме. Изучено влияние напряженности электрического поля, температуры, диэлектрической проницаемости среды ϵ и толщины слоя на транспорт носителей заряда в пленках полиаддуктов различного строения прямым времепролетным методом. Дрейфовая подвижность дырок, значения которой для исследованных полиаддуктов находятся в пределах 10^{-10} – $10^{-11} \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, уменьшается при увеличении ϵ . Исследованы фотовольтаические свойства границы металл – полиариламинoadдукт; эффективность преобразования световой энергии в электрическую составляет $6 \cdot 10^{-4}\%$.

Линейные полиаддукты ароматических аминов с диэпоксидами (ПААЭ) [1–3] обладают фотопроводимостью и благодаря хорошим пленкообразующим свойствам перспективны для использования в электрофотографии [4–8]. В работах [9, 10] показано, что в пленках ПААЭ, включающих галогенсодержащий акцептор, например СBr₄, формируется комплекс с переносом заряда между аминными фрагментами макромолекул и акцептором. При действии света или ионизирующего излучения происходит окисление ПААЭ, которое осуществляется при последовательном отрыве электрона, протона и второго электрона [11, 12]. Образующийся продукт окисления ПААЭ имеет поликатионную природу и является эффективным электрофотографическим (ЭФ) сенсибилизатором [10, 13–15], что позволяет осуществить фотохимическую сенсибилизацию и получить ЭФ-материалы с регулируемой чувствительностью.

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению электрофотографических характеристик ПААЭ, в литературе имеются единичные данные [13, 16] о дрейфовой подвижности носителей заряда, энергии активации подвижности и других фотоэлектрических характеристиках ПААЭ. В настоящей работе проведено исследование эффекта фотохимической сенсибилизации ЭФ-слоев на основе ПААЭ; изучено влияние напряженности электрического поля E , температуры T , диэлектрической проницаемости среды ϵ и толщины слоя L на транспорт носителей заряда в пленках ПААЭ различного строения. Исследованы фотовольтаические свойства границы металл — сенсибилизированный ПААЭ.

Исследовали описанные в работах [1-3, 17] линейные полиаддукты ароматических диаминов и дизеноксидов, которые имели следующую структурную формулу:





Добавкой служил галогенсодержащий акцептор CBr_4 (концентрация 16 вес.%) и о-динитробензол (о-ДНБ) (концентрация <10 вес.%). CBr_4 очищали двукратной перекристаллизацией из раствора в гексане квалификации х.ч.; ПААЭ очищали осаждением в CCl_4 из раствора в CHCl_3 . Перед использованием CCl_4 и CHCl_3 перегоняли. Пленки готовили поливом раствора ПААЭ или совместного раствора ПААЭ и добавки в CHCl_3 на гибкую лавсановую подложку с проводящим слоем CuI методом купающегося валика или нанесением раствора на стеклянную подложку с проводящим слоем Al или Au .

Эффективность фотогенерации η и электрофотографическую чувствительность S определяли в электрофотографическом режиме по методике, описанной в работе [13]. Электрофотографическую чувствительность рассчитывали как величину, обратную экспозиции, приводящей к спаду поверхностного потенциала на 20%.

Дрейфовую подвижность носителей и определяли прямым времепролетным методом [13, 18]. Образцы для измерений имели дополнительно полупрозрачный электрод из Au и генерационный слой Se толщиной $\sim 0,2$ мкм. Фотохимическую сенсибилизацию проводили с помощью ртутной лампы низкого давления ПРК-4, экранированной светофильтрами, выделяющими линии 405 или 313 нм. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре «Beckman DU-7». Фотовольтаические характеристики снимали по методике, приведенной в работе [19].

Фотохимическое окисление ПААЭ в присутствии галогенсодержащих акцепторов приводит к появлению окрашенного фотопродукта, являющегося спектральным сенсибилизатором фотопроводимости. Основной продукт окисления ПААЭ-1 имеет следующую структурную формулу:

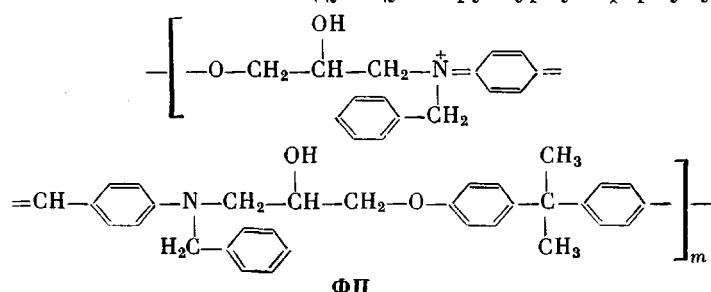


FIGURE 2 $\leq m \leq n$.

Зависимость S от концентрации ФП или оптической плотности в максимуме полосы поглощения ФП (ΔD) (рис. 1, кривая 1) имеет максимум при $[\Phi\text{П}] = (4-5) \cdot 10^{-2}$ моль/л (коэффициент экстинкции ФП полагали равным $3,5 \cdot 10^4$ л/моль·см [20]). ФП может быть образован или сильно- или слабопоглощающимся излучением (рутные линии 313 или 405 нм соответственно). При этом в первом случае ФП образуется в тонком поверхностном слое, а во втором — равномерно по всему объему пленки. В обоих случаях максимальное значение S достигается при одинаковой концентрации ФП, но при переходе от сильно- к слабопоглощающемуся излучению из-за увеличения толщины поглощающего слоя максимум на

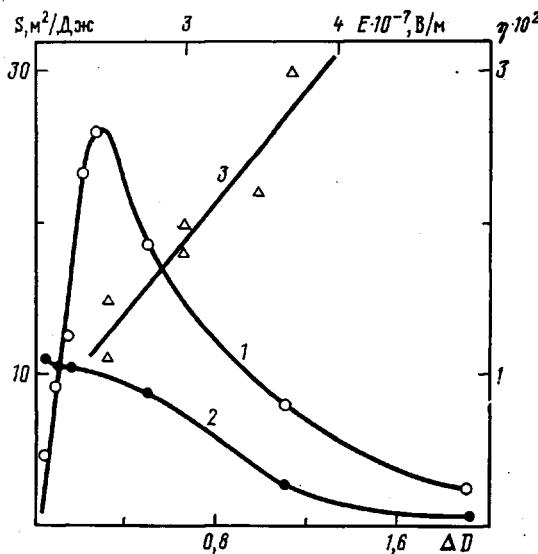


Рис. 1. Зависимости S от оптической плотности в максимуме полосы поглощения ФП (1) и зависимости η от ΔD (2) и η от E (3), полученные для пленок ПААЭ-3, содержащих 16 вес.% СВг₄, толщиной 3,4 мкм (предварительное экспонирование излучением с $\lambda=313$ нм)

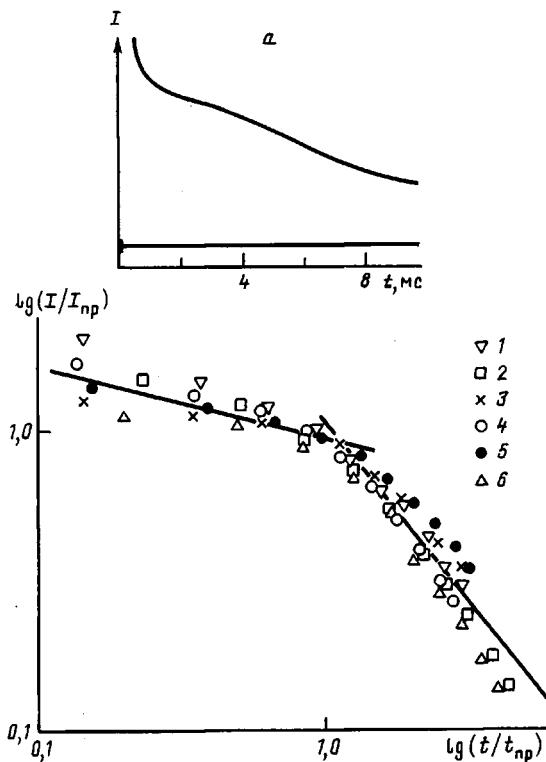


Рис. 2. Кривые переходного тока: а – пленка ПААЭ-6 ($L=5$ мкм) при 35° и $E=3 \cdot 10^7$ В/м; б – пленки чистого ПААЭ-6 ($L=5$ мкм) при 23 (1–4) и 35° (5, 6); $E \cdot 10^{-7}=2$ (1); 3 (2, 5); 5 (3, 6) и 8 В/м (4)

кривой $S - \Delta D$ смещается в область больших оптических плотностей [13, 15]. На рис. 1 (кривая 2) представлена зависимость η от ΔD . Видно, что при больших концентрациях ФП η уменьшается с ростом $[\Phi\text{П}]$. При $[\Phi\text{П}] < 10^{-2}$ моль/л значение η сохраняется постоянным и для большинства ПААЭ равно 10^{-2} . Уменьшение S при больших $[\Phi\text{П}]$ можно

Характеристики слоев на основе ПААЭ ($L=6-7$ мкм)

Слой	S , м ² /Дж	λ_{\max} ФП, нм	$\mu \cdot 10^{11}$, м ² /В·с	Δ , эВ
ПААЭ-1	18	630	13,0 *	0,8 *
ПААЭ-2	7	630	0,5 **	-
ПААЭ-3	3	640 и 440	-	-
ПААЭ-4	7	640 и 440	6,0 *	0,5 **
ПААЭ-5	- ***	640	30,0 *	-
ПААЭ-6	- ***	655	3,0 *	0,7 *

* При $E=5 \cdot 10^7$ В/м. ** При $E=8 \cdot 10^7$ В/м. *** Сильный темновой спад поверхности потенциала.

связать с уменьшением η вследствие увеличения вклада объемной рекомбинации носителей заряда. В интервале E от $1 \cdot 10^7$ до $5 \cdot 10^7$ В/м $\eta \sim E$ (рис. 1, кривая 3). Максимальные значения S и λ_{\max} ФП для пленок ПААЭ сведены в таблицу.

Облучение сильноопоглощающимся лазерным импульсом помещенных между двумя электродами слоев ПААЭ приводит к генерации в тонком поверхностном слое носителей заряда и их дрейфу под действием приложенной разности потенциалов. Ток регистрируется только при облучении со стороны положительно заряженного электрода, что указывает на монополярный дырочный транспорт. Кривая переходного тока I имеет характерную для дисперсионного транспорта форму [18, 21] и линеаризуется в двойных логарифмических координатах (рис. 2). Время пролета t_{np} определяется в точке пересечения линейных асимптотик двух участков кривых, где $I \sim t^{-\alpha_1}$ при $t < t_{np}$ и $I \sim t^{-\alpha_2}$ при $t > t_{np}$. Для всех рассмотренных ПААЭ α_1 и α_2 лежат в пределах $\alpha_1 = 0,3 \pm 0,1$ и $\alpha_2 = 1,0 \pm 0,4$ и не зависят от E , т.е. наблюдается универсальность кривой переходного тока (рис. 2). Прямыми доказательством реализации в исследуемых системах дисперсионного транспорта является сверхлинейная зависимость t_{np} от толщины образца, поскольку дрейфовая скорость носителей при дисперсионном переносе уменьшается со временем. На рис. 3 представлена зависимость $\lg t_{np}$ от $\lg L$. Как видно из рис. 2, $t_{np} \sim L^{2,7}$.

Для описания дисперсионного транспорта носителей заряда в неупорядоченных средах развиваются несколько моделей [18, 21, 22], которые описывают или активационный перенос заряда при участии зоны проводимости (фракции носителей в делокализованных состояниях), или туннельные переходы между центрами локализации. В работах [23–25] при рассмотрении туннелирования между фиксированными в пространстве изолированными центрами используют теорию Маркуса, по которой энергия активации переноса заряда Δ определяется энергией реорганизации среды λ_0 и внутримолекулярной энергией реорганизации λ_i :

$$\Delta = \frac{\lambda_0 + \lambda_i - 2E_{op}}{4}, \quad (1)$$

где ρ – расстояние между центрами; E_{op} – изменение свободной энергии в процессе переноса заряда по транспортным центрам.

Выражение для λ_0 имеет вид [26]

$$\lambda_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{\rho} \right), \quad (2)$$

где a – радиус транспортного центра; $\epsilon_\infty, \epsilon$ – оптическая и низкочастотная диэлектрические проницаемости.

Значение λ_i сильно зависит от строения молекулы и может достигать 1 эВ [23]. Частота распространения электрона v в направлении вдоль и против вектора электрического поля дается выражением [21, 23]

$$v = v_0 \cdot 2 \operatorname{sh} \left(\frac{E_{op}}{2kT} \right) \cdot \exp \left(- \frac{\lambda_0 + \lambda_i}{4kT} \right) \cdot \exp \left(- \frac{2\rho}{\rho_0} \right), \quad (3)$$

Рис. 3. Зависимость t_{np} от L пленок чистого ПААЭ-1 при $E=6 \cdot 10^7$ В/м

Рис. 4. Зависимости t_{np} от E для пленок чистого ПААЭ-1 (1) и ПААЭ-1, содержащих 1 (2), 5 (3) и 10 вес.% σ -ДНБ (4). Толщина образцов 4–6 мкм

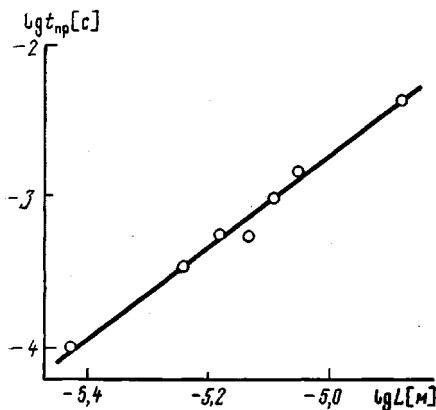


Рис. 3

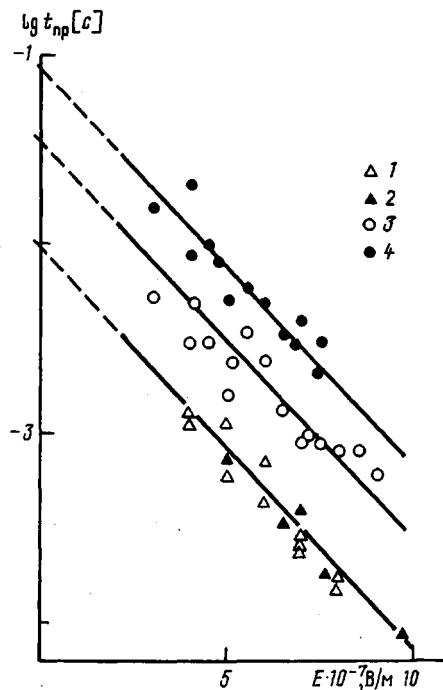


Рис. 4

(ρ_0 – радиус локализации носителя заряда на транспортном центре).

Учитывая, что $v \sim 1/t_{np}$, а $Ee\rho \gg kT$ при $E > 2 \cdot 10^7$ В/м, можно записать

$$\frac{1}{t_{np}} \sim \exp\left(-\frac{\lambda - 2Ee\rho}{4kT}\right) \quad (4)$$

Здесь $\lambda = \lambda_0 + \lambda_i$.

На рис. 4 представлены полевые зависимости $1/t_{np}$ в пленках ПААЭ при различных концентрациях σ -ДНБ. Данные получены для большого количества различающихся по толщине (4–6 мкм) образцов, что обуславливает большой разброс экспериментальных точек на рис. 4. Дополнительным введением в слой полярного σ -ДНБ достигали увеличения ε [24, 25, 27] (при изменении [σ -ДНБ] от 0 до 10 вес.% ε меняется от 3,0 до 4,2). Из рис. 4 видно, что экспериментальные точки удовлетворительно аппроксимируются прямыми линиями в координатах $lg t_{np} - E$, что отвечает выражению (4), причем с увеличением ε увеличивается t_{np} и уменьшается μ , что можно связать с увеличением λ_0 по уравнению (2). При [σ -ДНБ] < 1 вес.% время пролета не изменяется (рис. 4, кривая 1). Рассчитанные из наклона прямых на рис. 4 значения ρ составляют 27 Å и превышают значения ρ , найденные из объемной концентрации N диаминных фрагментов (для ПААЭ-1 $\rho = N^{-1/3} = 10$ Å). Подобное явление описано в литературе [23] и объясняется высокой концентрацией носителей заряда в дрейфующем пакете. В этом случае из-за взаимодействия носителей друг с другом увеличивается значение $Ee\rho$. Рассчитанное по выражению (2) значение изменения $\lambda_0 (\Delta\lambda_0)$ для образцов без добавок ($\varepsilon = 3,0$) и с добавкой 5% σ -ДНБ ($\varepsilon = 3,8$) равно 0,12 эВ и хорошо согласуется со значением $\Delta\lambda = 0,14$ эВ, найденным из рис. 4 (при неизменном λ_i : $\Delta\lambda = \Delta\lambda_0$). При расчете по формуле (2) принимали, что $\varepsilon_\infty = 2,4$, $a = 5$ Å и $\rho = 27$ Å.

Температурные зависимости μ линеаризуются в координатах $lg \mu - 1/T$, а рассчитанные из этих прямых значения Δ увеличиваются при увеличении ε . В таблице приведены значения Δ для некоторых ПААЭ.

На границе металл (алюминий или сплав Вуда) – ПААЭ+ФП образуется барьер, наличие которого обуславливает несимметричную вольт-амперную характеристику и появление фото-ЭДС при облучении в полосе

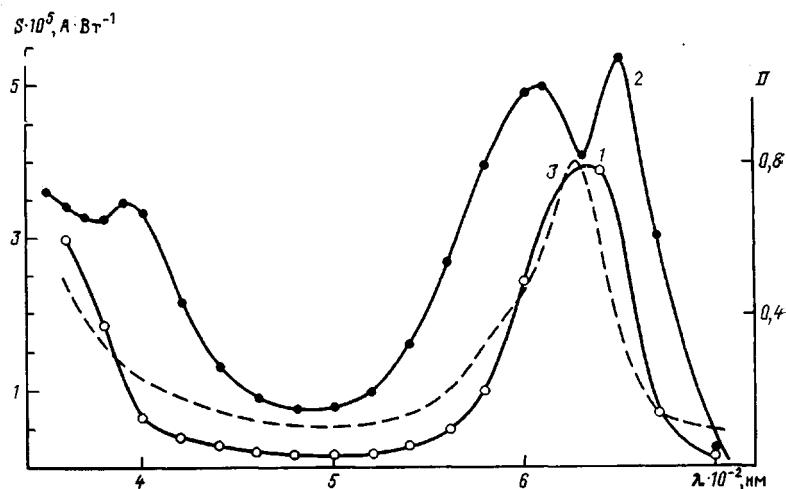


Рис. 5. Спектральные зависимости фототока короткозамкнутой системы (SnO_2 : ПААЭ-1+ФП : Al) при освещении Al-электрода (1, 2) и спектр поглощения пленки ПААЭ-1+ФП (3). ФП образован фотохимически в пленке ПААЭ-1, содержащей 16% CBr_4 (1, 3), и в пленке чистого ПААЭ-1, обработанной раствором I_2 в толуоле (2). Толщина образцов ~ 2 мкм

поглощения ФП. Фотопродукты получали в слое ПААЭ фотохимически, вводя CBr_4 и проводя предварительное освещение, или химически, обрабатывая образцы растворами I_2 в толуоле (ПААЭ в толуоле не растворяется). На рис. 5 представлены спектральные кривые фоточувствительности (кривые 1, 2), которые хорошо коррелируют со спектром поглощения ФП (кривая 3). Провал на кривой 2 в области максимума полосы поглощения ФП связан, по-видимому, с объемной рекомбинацией носителей заряда (для данного образца $D_{\max} \sim 1,5$). Эффективность преобразования световой энергии в электрическую, рассчитанная по методике работы [19], низка и составляет $6 \cdot 10^{-4}\%$.

Полученные результаты по фотоэлектрическим характеристикам фото проводящих ПААЭ представляют интерес для разработки на их основе новых регистрирующих материалов. Фотоэлектрические и фотохимические свойства систем на основе ПААЭ определяются наличием ароматических аминогрупп в структуре макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hörhold H.-H., Klee J., Bellstedt K. // Z. Chemie. 1982. B. 22. № 5. S. 166.
2. Hörhold H.-H., Klemm D., Bellstedt K. Pat. DD 141677. Pat. US 4308085 // Chem. Abstrs. 1981. V. 94. P. 157803.
3. Stolle Th., Pietsch H., Ebert I. // Acta Polymerica. 1987. B. 38. № 6. S. 340.
4. Opfermann J., Hörhold H.-H., Markiewitz N., Pietsch H. // J. Inform. Rec. Mater. 1987. V. 15. № 4. P. 277.
5. Opfermann J., Hörhold H.-H., Markiewitz N., Pietsch H. // I Tagung über Polymere für Elektrotechnik/Elektronik (Mikroelektronik). Berlin, 1985. S. 251.
6. Post M., Markiewitz N., Nespurek S., Stosser R. // I Tagung über Polymere für Elektrotechnik/Elektronik (Mikroelektronik). Berlin, 1985. S. 191.
7. Markiewitz N., Bilke W.-D., Pietsch H., Stolle T., Hörhold H.-H., Opfermann J., Klee J. Pat. DD 220150. 1983.
8. Markiewitz N., Pietsch H., Bilke W.-D., Opfermann J., Hörhold H.-H. // 5 Fachtagung Elektrofotografie. Magdeburg, 1984. S. 54.
9. Крюков А. Ю., Ваников А. В., Маркевич Н. Н., Пост М. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1989. Т. 34. № 5. С. 361.
10. Markiewitz N., Pietsch H., Bilke W.-D., Post M., Wannikow A. W., Krjukow A. Ju. // Acta Polymerica. 1987. B. 38. № 6. S. 347.
11. Ткачев В. А., Мальцев Е. И., Ваников А. В., Крюков А. Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 11. С. 837.
12. Tkachev V. A., Mal'tsev E. I., Vannikov A. V., Kryukov A. Yu. // Res. Chem. Intermed. 1990. V. 13. P. 7.

13. Тюрин А. Г., Крюков А. Ю., Журавлева Т. С., Ванников А. В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1988. Т. 33. № 6. С. 418.
14. Markiewitz N., Post M., Kryukow A., Hörhold H.-H., Opfermann J., Wannikow A. W. // Pat. DD 267119 A1. 1989.
15. Markiewitz N., Post M., Kampfrat G., Wannikow A. W., Kryukow A. Yu., Tyurin A. G., Hörhold H.-H., Opfermann J. // Pat. DD 262293 A1. 1988.
16. Vannikov A. V., Kryukov A. Yu. // J. Inf. Rec. Mat. 1990. V. 18. № 5. С. 345.
17. Херхольд Х.-Х., Опферманн И., Раабе Д., Рэте Х., Клее И. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1981. № 6. С. 23.
18. Гольданский В. И., Трахтенберг Л. И., Флеров В. И. Туннельные явления в химической физике. М., 1984. 295 с.
19. Тамеев А. Р., Журавлева Т. С., Ванников А. В., Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2188.
20. Ванников А. В., Гришина А. Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М., 1984. 261 с.
21. Архипов В. И., Руденко А. Н., Андреев А. М., Иову М. С., Шутов С. Д. Нестационарные инжекционные токи в неупорядоченных твердых телах. Кишинев, 1983. 175 с.
22. Scher N., Montroll E. // Phys. Rev. 1975. V. 12. № 6. P. 2455.
23. Sahyun M. R. V. // Photogr. Sci. Engng. 1984. V. 28. № 5. P. 185.
24. Vannikov A. V., Kryukov A. Yu., Tyurin A. G., Zhuravleva T. S. // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. V. 115. K47.
25. Vannikov A. V., Tyurin A. G., Kryukov A. Yu. // Mat. Sci. Forum. 1989. V. 42. P. 29.
26. Marcus R. A. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1964. V. 15. P. 155.
27. Тюрин А. Г., Крюков А. Ю., Журавлева Т. С., Ванников А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 10. С. 793.

Институт электрохимии
им. А. Н. Фрумкина АН СССР
Университет им. Ф. Шиллера
(Иена, ГДР)
Исследовательский центр
по информационной фотохимии
и фотофизике АН ГДР

Поступила в редакцию
06.04.90

**A. Yu. Kryukov, A. A. Pakhratdinov, Ye. B. Khailova,
A. V. Vannikov, H.-H. Herchold, T. Schtolle**

**PHOTOELECTRICAL CHARACTERISTICS OF LAYERS
ON THE BASIS OF LINEAR POLYADDUCTS
OF AROMATIC AMINES WITH DIEPOXIDES**

S u m m a r y

Photochemical sensitization of electrophotographic layers on the basis of linear polyadducts of aromatic amines with diepoxides in the electrophotographic regime has been studied. The effect of the intensity of the electrical field, temperature, dielectrical capacity ϵ of a medium and the layer thickness on the transport of the charge carriers in the polyadduct films of various structure has been studied by the direct transit-time method. The drift mobility of holes being changed for polyadducts under study in the 10^{-10} - 10^{-11} $m^2/V\cdot s$ range is decreased with increase of ϵ . The photovoltage properties of the metal - polyarylaminoadduct interphase have been studied. The efficiency of the transformation of the light energy into the electrical one is equal to $6 \cdot 10^{-4}\%$.