

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота
Шталтовного Владислава Вячеславовича

**Вплив структури сенсбілізатора на інформаційні властивості
фототермопластичних олігомерних композицій, допованих
сполуками з внутрішньомолекулярним переносом заряду та
акцепторами електрону**

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:
д.х.н. доц. Сергій СТУДЗИНСЬКИЙ

Допустити до захисту:
завідувач кафедри, д.х.н., професор

Ірина САВЧЕНКО

“ _____ ” _____ 2023 р.

Київ – 2023

Анотація

Владислав Шталтовний

Вплив структури сенсibilізатора на інформаційні властивості фототермопластичних олігомерних композицій, допованих сполуками з внутрішньомолекулярним переносом заряду та акцепторами електрону

В роботі створено нові фототермопластичні фотопровідні олігомерні плівкові композиції на основі фотопровідного карбазолілвмісного коолігомеру гліцидилкарбазолу та бутилгліцидилового етеру, сенсibilізованого акцепторами електрону, а також сполуками з внутрішньомолекулярним переносом заряду різної структури та досліджено їх спектральні, фотопровідні та інформаційні властивості.

Ключові слова: олігомерні композиції, перенос заряду, фотопровідність, фототермопластики.

Науковий керівник: д.х.н., доц. Студзинський С.Л.

Summary

Vladyslav Shtaltovnyi

The effect of the sensitizer structure on the information properties of photothermoplastic oligomeric compositions doped by intramolecular charge-transfer compounds and/or electron acceptors

The novel photoconductive photothermoplastic oligomeric film compositions based on carbazolyl-containing cooligomer sensitized by organic electron acceptors or intramolecular charge-transfer compounds of different types have been obtained. Their spectral, photoelectrophysical and information properties have been investigated.

Key words: oligomeric compositions, charge transfer, photoconductivity, photothermoplastics.

Supervisors: Ass. Prof., Dr. Sci. Studzinsky S.L.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	4
ВСТУП.....	5
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	6
1.1. Інформаційні середовища на основі електронодонорних олігомерів.....	6
1.2. Вплив форми макромолекули олігомеру на дифракційну ефективність голографічних реєструючих середовищ.....	20
1.3. Голографічні реєструючі середовища на основі плівок полімерних композитів з наночастинками CdS.....	25
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	31
2.1. Об'єкти дослідження.....	31
2.2. Методики виготовлення зразків.....	34
2.3. Виміри оптичних спектрів поглинання.....	35
2.4. Методика вимірювань струмів фотопровідності та електропровідності.....	35
2.5. Дослідження електро- та фотопровідності в електрофотографічному режимі.....	36
2.6. Методи запису голограми фототермопластичним (ФТП) способом та дослідження інформаційних властивостей створених ГРС.....	38
2.7. Експериментальні результати.....	42
3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	48
4. ВИСНОВКИ.....	57
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	58

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВЗМО – верхня зайнята молекулярна орбіталь

ГКБЕ – коолігомер N-гліцидилкарбазолу та бутилгліцидилового етеру

ГРС – голографічне реєструюче середовище

ЕДП – електрон-діркова пара

ІТО – оксид індію-олова (indium tin oxide)

КПЗ – комплекс з переносом заряду

НАЕ – соолігомер β -нафтилгліцилового ефіру з 9-антраценілгліцидиловим ефіром

ОГК – оліго-N-гліцидилкарбазол

ПЕПК – оліго-N-епоксипропілкарбазол

ППК – плівковий полімерний композит

РТГ – радіальний тетразаміщений герман

РТС – радіальний тетразаміщений силан

СВПЗ – сполука з внутрішньомолекулярним переносом заряду

СОМ – сополімер стиролу з октилметакрилатом

ТеНФ – 2,4,5,7-тетранітрофлуоренон

ТНФ – 2,4,7-тринітрофлуоренон

УД-ДДФК – ундециленовий естер 2,7-динітро-9-диціанметилефлуорен-4-карбонової кислоти

ФПК – фотопровідний полімерний композит

ФТП – фототермопластичний

ВСТУП

Забарвлені фотопровідні полімерні композити (ФПК) з добавками органічних сенсibilізаторів фотопровідності, зокрема барвників, а також органічних акцепторів електронів різних типів, широко застосовуються як середовища для молекулярної фотоніки, голографії, фотовольтаїки та електрографії. Плівкові ФПК мають ряд переваг у вищезазначених областях – це їх дешевизна, пластичність, оптична прозорість, широкий діапазон можливостей варіювання спектральних характеристик таких систем і т.д. Проте, подальші застосування таких ФПК неможливі без детального розуміння фотофізичних та фотохімічних процесів, що відбуваються в них.

При цьому слід зазначити, що, наприклад, при встановленні кореляцій структури компонентів голографічних матеріалів на основі фототермопластичних ФПК з їх властивостями, в більшості випадків основна увага приділяється дослідженню зв'язку структури молекул відповідних сенсibilізаторів переважно з спектральними та фотопровідними властивостями, а також голографічною чутливістю отримуваних ФПК і відносно мало уваги питанням впливу структури та електронної будови сенсibilізуючої домішки на інші інформаційні властивості ФПК, зокрема такі, як роздільна здатність та циклічність відповідного фототермопластичного матеріалу.

Тому, **Метою** нашої роботи було створення нових плівкових ФПК для фототермопластичного способу оптичного запису інформації на основі електронодонорних олігомерів, допованих сполуками з внутрішньомолекулярним переносом заряду, а також органічними акцепторами електронів в якості сенсibilізаторів фотопровідності та дослідження впливу будови сенсibilізатора на їх фотоелектричні та інформаційні властивості, зокрема роздільну здатність та циклічність відповідних голографічних реєструючих середовищ.

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Голографічні реєструючі середовища (ГРС)

Для практичного застосування органічних фоточутливих матеріалів в інформаційних технологіях цікавими є реверсивні голографічні реєструючі середовища. Перевагою цих середовищ є можливість використання їх у зображувальній голографії, захисту цінних паперів та в голографічних методах неруйнівного контролю якості, визначення залишкових напруг. Такі середовища мають фотонапівпровідникові властивості, якими можна керувати фізико-хімічними методами. Нижче розглянуто приклади таких середовищ та способи їх створення.

1.1 Інформаційні середовища на основі електронодонорних олігомерів

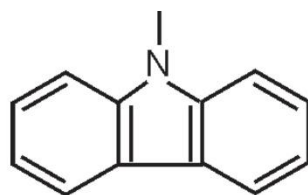
Створення нових матеріалів, які мають фотопровідність у видимій та ближній ІЧ областях спектру, є дуже актуальним завданням у прикладному плані. Поруч із неорганічними напівпровідниками представляється перспективним використання ППК (плівкові полімерні композити) з урахуванням органічних олігомерів. Для практичного застосування в якості елементів для пристроїв використовуються ППК, що знаходяться між електричними контактами, які збирають або інжектують нерівноважні носії заряду. При цьому ППК повинні мати наступні властивості: високий коефіцієнт поглинання в області максимуму спектра сонячного випромінювання або штучних джерел світла, що використовуються;

Високий квантовий вихід фотогенерації носіїв заряду; велику рухливість нерівноважних носіїв заряду; відсутність захоплення носіїв заряду в об'ємі плівки та поблизу електричних контактів, щоб уникнути його накопичення та обмеження провідності струму; у разі використання у світловипромінюючих

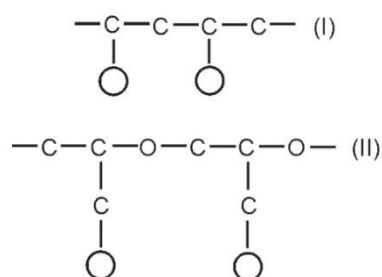
пристроях – високу ефективністю бімолекулярної рекомбінації носіїв заряду. У загальному випадку фотопровідність ППК забезпечується присутністю у них трьох типів молекул: донорів, акцепторів і центрів фотогенерації носіїв заряду. Поглинання кванта світла відбувається у центрі фотогенерації, що переводить його з основного стану в збуджений. Такими центрами можуть бути молекули барвників, органічних сполук із внутрішньомолекулярним перенесенням заряду, міжмолекулярні КПЗ (комплекси з переносом зарядів). Найважливішою умовою отримання ефекту фотопровідності ППК є перенесення носіїв заряду в об'ємі ППК. Останнє забезпечується шляхом збільшення концентрації донорних та/або акцепторних фрагментів у ППК. При цьому посилюється перекриття хвильових функцій сусідніх фрагментів та збільшується ймовірність міжмолекулярних електронних переходів. Для створення ППК з дірковим типом провідності використовуються олігомери з електронодонорними замісниками. Такими замісниками є π -зв'язні закриті системи (конденсовані ароматичні цикли), які здатні віддавати електрон, але не здатні захопити електрон через позитивне значення енергії НМО (незв'язуюча молекулярна орбіталь).

Найбільший досвід створення ППК з дірковим типом провідності накопичений для інформаційних, електрографічних та голографічних середовищ. Ці ППК апробовані в ГРС для фототермопластичного (ФТП) способу запису оптичної інформації [10]. ГРС по чутливості має бути вибірковою до певного спектрального складу, що задається робочою довжиною хвилі лазерного випромінювання, що використовується. Перевагою селективної ГРС є те, що під час реєстрації голограм вона більш захищена від зовнішнього засвічення, а отже, може бути використана в умовах без спеціального захисту оптичної схеми від сонячного та іншого освітлення. ГРС для ФТП способу запису голограм повинні мати необхідні реологічні властивості, високий електричний опір у темряві, велику фотопровідність. У таких ГРС дотепер використовуються олігомери або коолігомери з дірковою провідністю.

Для створення фоточутливих інформаційних середовищ були синтезовані та використовувались арильні, зокрема гетероциклічні електродонорні олігомери. Це дозволило створити фототермопластичні реєструючі середовища з оптимальними реологічними властивостями. Відсутність високоеластичного стану в олігомерів дозволяє практично миттєво переводити плівку з твердого склоподібного стану в рідкий стан з невисокою в'язкістю і навпаки, що дозволяє скоротити час прояву до мікросекунд і працювати практично в реальному масштабі часу. При цьому плівка повинна мати достатню еластичність для використання її на гнучкій підкладці. Така вимушена еластичність нижче температури склування може бути досягнута тільки за рахунок конформаційних переходів окремих ланок олігомеру, що містять, як правило, донорні багатоядерні, супряжені замісники. Найбільш відомим серед них є триядерний 9-карбазоліл:



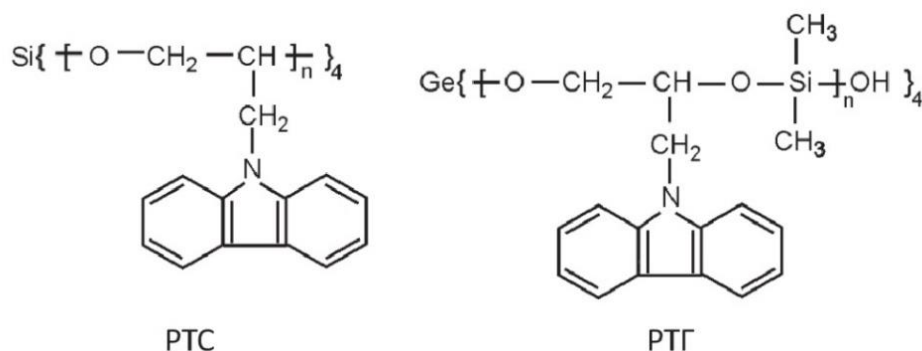
Навіть у коротких олігомерних ланцюгах великі ядра замісників значно зменшують гнучкість макромолекули. У зв'язку з цим важливим кроком у створенні високочутливих фототермопластичних інформаційних середовищ був перехід від вінілових мономерів, що утворюють макро-молекули зі структурою (I), до епоксидних (гліцидильних) зі структурою (II).



Введення додаткових атомів кисню та карбону призводить до видалення один від одного об'ємних замісників і сприяє зниженню температури розм'якшення, в'язкості та покращенню плівкоутворювальних властивостей. Добре відомі фотонапівпровідникові середовища на основі олігогліцидилкарбазолу, наприклад, соолігомер олігогліцидилкарбазолу з бутилгліцидиловим етером, використовуються для реєстрації голограм ФТП способом.

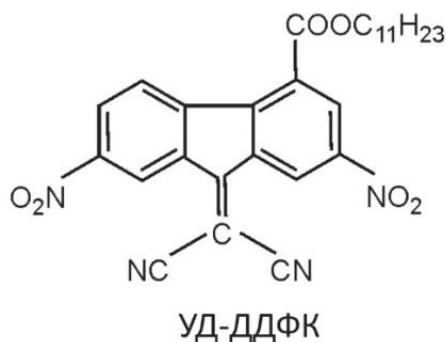
Великий досвід синтезу олігомерів для електрографії та голографії показав, що для електрографії головним є фотопровідність, яка пропорційна концентрації донорних замісників у ланцюзі олігомеру. Для голографії важливі в'язкість і температура розтікання, які обернено пропорційні цій концентрації. При однакових умовах сенсibiliзації фотопровідність олігомера вінілкарбазолу, який містить більше 86% карбазолільних ядер, у 2 рази вище, а голографічна чутливість при деформації поверхні в 3 рази нижче, ніж у олігогліцидилкарбазолу, який на 74% складається з карбазолільних замісників.

Значний вплив на реологічні властивості полімерів та олігомерів має не лише будова ланцюга макромолекули, а й форма, зокрема – розгалуженість. Дослідження показали, що чутливість та дифракційна ефективність ГРС значно збільшується при переході від лінійних до радіальних олігомерів. Плівки олігомерів, таких як: радіальний тетразаміщений силан (РТС) і радіальний тетразаміщений герман (РТГ) – мають покращені реологічні властивості. В якості основи ППК використаний соолігомер ГКБЕ лінійної будови та радіальні



олігомери РТС, РТГ:

В якості сенсibilізатора фоточутливості ГРС використовували акцептор ундециленовий етер 2,7-динітро-9-диціанметилефлуорен-4-карбонової кислоти (УД-ДДФК):



При контактуванні молекул акцептора УД-ДДФК з карбазолільними фрагментами олігомерів в розчинах і твердих плівках утворюються КПЗ. Про це свідчить поява нової широкої смуги поглинання, якої немає в електронних

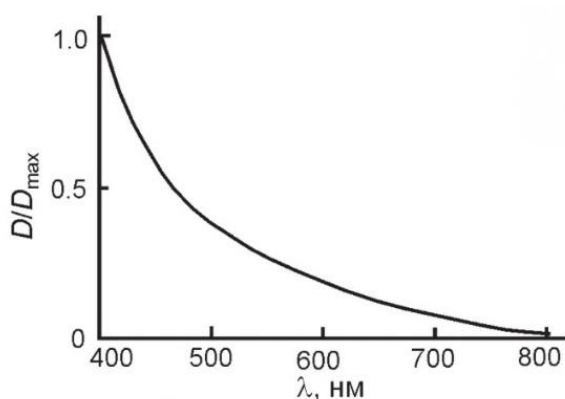


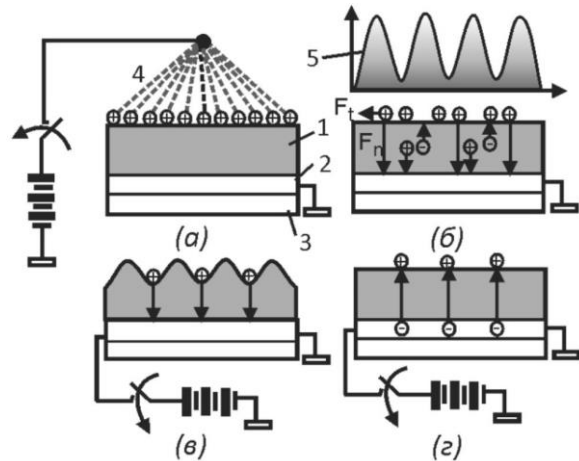
Рис.1. Нормалізований спектр поглинання ППК на основі ДКБЕ, РТС та РТГ, містять 3 мас.% УД-ДДФК.

спектрах окремих компонентів ППК. Нормалізовані спектри плівок ППК на основі ГКБЕ, РТС та РТГ з однаковою концентрацією УД-ДДФК у видимому діапазоні світла практично збігаються (рис.1) з оптичною густиною (D). Це свідчить про утворення ідентичних КПЗ у цих плівках.

Для застосування ФТП способу запису використовують ГРС на основі фотопровідних ППК та електронні пристрої їх управління. ГРС складається з трьох шарів (рис.2): нижній шар 1 – склянна або лавсанова підкладка, середній шар 2 – прозора електропровідна плівка (найчастіше використовуються плівки $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ – ІТО), верхній шар 3 – ППК. Робота ГРС при реєстрації голограм складається із трьох етапів.

Поверхню ППК заряджають у коронному розряді перед реєстрацією голограм (рис.2,а), наприклад позитивними іонами. Під час реєстрації голограми (рис.2,б) електрони, які йдуть в об'ємі ППК до поверхні зарядженої плівки, нейтралізують позитивні іони на цій поверхні. При цьому просторовий розподіл інтенсивності світла перетворюється в просторовий розподіл густини поверхневого електричного заряду. Відбувається

просторовий розподіл нормальних (F_n) та тангенціальних (F_t) електростатичних сил. Для проявлення прихованого електростатичного зображення голограми (рис.2,в), через прозору електропровідну плівку ІТО пропускають імпульс електричного току. Вона нагрівається та нагріває ППК до температури розм'якшення. У реальних пристроях швидкість нагрівання досягає 10^6 К/с. У цьому випадку електростатичні сили F_n та F_t деформують вільну поверхню ППК, та приховане електростатичне зображення перетворюється на геометричний рельєф поверхні плівки (рис.2,б). Після охолодження геометричний рельєф плівки зберігається протягом тривалого часу. У реальних ГРС голограма може зберігатися десятиліттями при температурі, яка не перевищує температуру розм'якшення ППК та не нижче температури



механічного руйнування (розтріскування). Для того, щоб стерти голограму, достатньо через плівку ІТО пропустити імпульс струму, з тривалістю більшою за тривалість імпульсу прояву голограми (рис.2,г). При цьому ППК нагрівається до температури, яка є вищою за температуру розм'якшення і геометричне рельєф зникає. ГРС можна використовувати для повторного запису голограми після охолодження його до кімнатної температури. Може бути декілька сотень або навіть тисяч циклів запису-стирання голограм.

Найбільш ефективні умови для роботи ППК при підготовці до реєстрації, під час реєстрації, у проявленні та стиранні голограми - забезпечує електронний пристрій для реєстрації голограми. Це досягається наступним чином.

1. Заряджання поверхні ППК у коронному розряді здійснюється при оптимальному значенні струму зарядки до максимально можливого значення потенціалу заряджання. При цьому не повинно бути локальних перебоїв та поверхня ППК не повинна руйнуватись.
2. Реєстрація голограми і формування прихованого електростатичного зображення голограми відбувається на протязі часу, що визначається голографічною чутливістю ГРС та інтенсивністю світла опорного променя.
3. Прояв прихованого електростатичного зображення здійснюється при найбільш ефективній швидкості наростання температури. При якій за час прояву не встигають розвинути хаотичні «морозні» деформації, які є основним джерелом шуму в голографічному зображенні, та досягається максимально можлива смуга просторових частот передавальної характеристики. Найбільш ефективна швидкість наростання температури здійснюється за рахунок того, що імпульсне нагрівання ППК зі швидкістю $> 10^5$ К/с відбувається від найбільш ефективного постійного значення початкової температури до заданого значення дифракційної ефективності, яка вимірюється в першому порядку дифракції. Це визначається універсальністю голографічної реєструючої системи, яка не

залежить від оптичної схеми формування голограм. Цей процес може бути реалізований за допомогою електричної схеми установки оптимальної початкової температури ГРС, електричної схеми прояву прихованого електростатичного зображення, оптоелектричної схеми обмеження процесу проявлення при досягненні заданого значення дифракційної ефективності.

4. Для повторного використання ГРС здійснюється стирання проявленого зображення голограми. На етапі стирання голограми тривалість імпульсу струму є більшим за тривалість імпульсу прояву голограми. Це забезпечує нагрівання ППК до вищої температури і призводить до вирівнювання поверхні ППК.

Отже, ГРС та електронний блок управління є єдиною системою. Кожен елемент цієї системи функціонує з урахуванням особливостей іншого.

В описаних нижче експериментах для запису голограм ФТП способом ГРС готували [8] у вигляді тонкого ППК, нанесеного на прозорий електропровідний підшар ІТО із опором 20 Ом/квадрат. Співвідношення компонентів ППК: олігомер – 97 мас.% УД-ДДФК – 3 мас.%. Товщина (L) ППК 1.1 – 1.2 мкм, що є найбільш ефективним в ГРС.

У роботі проведено порівняльні випробування ГРС з ППК на основі РТС, РТГ і ГКБЕ. В якості сенсibilізатора використовували УД-ДДФК. Співвідношення компонентів становило: олігомер-97мас.%, УД-ДДФК-3мас.%. Вимірювання фототермопластичних характеристик ППК проводилося способом реєстрації голограм плоского хвильового фронту. просторова частота – 500 мм⁻¹, довжина хвилі світла використаного напівпровідникового

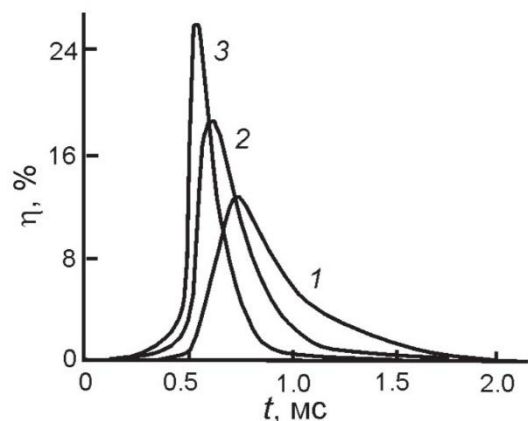


Рис 3. Епюри кінетики наростання та релаксації η після початку імпульсу струму проявлення голограми плоского хвильового фронту в ГРС з ППК на основі ДКБЕ (1), РТС (2) та РТГ (3).

лазера 650 нм, співвідношення інтенсивності світла в опорному та об'єктному промені становило 1:1 для різних експозицій. Під час прояву безперервно вимірювали дифракційну ефективність (η) відновленого зображення голограми плоского хвильового фронту в -1-му порядку дифракції з використанням фотоприймача, електричний сигнал від якого подавався на вхід осцилографа. Процес прояву голограми не зупиняли при досягненні максимального значення η , а продовжували нагрівати ППК протягом часу t імпульсу струму до повного стирання голограми.

Результати експериментів показали, що у ГРС величина дифракційної ефективності η зростає 1.5 та 2 рази при переході від ГРС з ППК на основі ГКБЕ до ГРС з РТС та РТГ відповідно. На рис. 3 представлені графіки зміни η від t в цих ГРС. Максимальне значення η досягається при менших значеннях t для ГРС на основі РТГ та РТС у порівнянні з ГРС на основі ГКБЕ. Це означає, що розвиток геометричного рельєфу поверхні ППК з РТГ та РТС у процесі прояву голограми відбувається при менших температурах у порівнянні з ГКБЕ.

Відомо, що радіальні (зіркоподібні) полімери мають незвичайно низьку в'язкість навіть при дуже високій молекулярній масі. Жорстколанцюгові радіальні полімери завжди виявляються пластичнішими, ніж їх лінійні аналоги навіть за значно більшої молекулярної маси. Для радіальних олігомерів це не характерно. Було встановлено, що радіальні олігомери мають навіть більшу в'язкість, ніж відповідні їм лінійні аналоги. Можливо, це пов'язано з тим, що короткі «промені» олігомерів ($n \approx 3$) є виступаючими жорсткими стержнями, що збільшує внутрішнє тертя під час розплаву. На рис.4 наведено термомеханічні криві лінійного та радіального РТГ олігомерів, отриманих за відомою методикою, у плівках з товщиною $h \sim 10$ мкм.

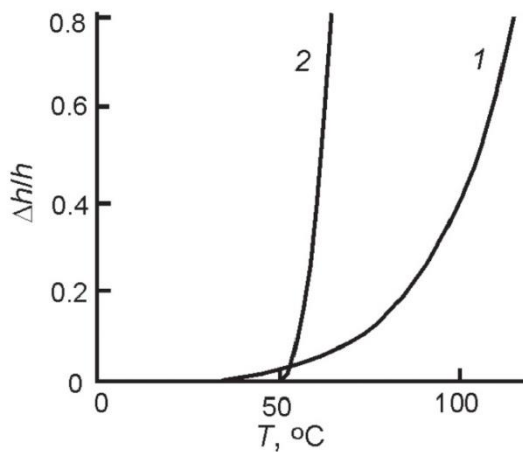


Рис 4. Термомеханічні криві лінійного (1) та чотирьохпроменевого радіального олігомеру (2)

У цих експериментах вимірювалася інтенсивність світла, яке розсіюється плівкою після її зарядки у коронному розряді, при різних температурах. Зі збільшенням температури в цих умовах при досягненні в'язко-текучого стану, на поверхні плівки утворюються заглиблення («лунки»). Глибина цих заглиблень по відношенню до вихідної товщини плівки (Δh) пропорційна температурі розм'якшення

плівки. Саме на таких «лунках» відбувається розсіювання світла. Бо при цьому спочатку прозора плівка стає зовні схожою на матове скло, таку її зміну прийнято називати «морозною деформацією». Тому по залежності $\Delta h/h$ від T можна оцінити температуру переходу плівки до рідкого стану та швидкість цього процесу. З рис.4 видно, що плівка лінійного олігомеру починає повільно деформуватися у широкому інтервалі температур 35 – 80°C, а потім швидко стікає (крива 1 на рис.4). Плівка радіального олігомеру швидко переходить у рідкий стан за температури 60°C (крива 2 на рис.4). Ці чинники визначають збільшення чутливості та дифракційної ефективності матеріалу при використанні радіального олігомеру.

Однак, підвищення голографічної чутливості при переході від ГРС з ППК на основі ГКБЕ до ППК на основі РТС та РТГ може мати ще одну причину. Виявлено, що досліджувані ГРС мають ефект «пам'яті» на попереднє експонування світлом до процесу заряджання поверхні ППК у коронному розряді. Тому у роботі було проведено дослідження залежності дифракційної ефективності η від часу експонування t_1 до початку циклу зарядки та проявлення прихованого зображення голограми. А також залежності η після тривалого експонування ГРС від часу затримки t_2 до початку циклу зарядки та проявлення прихованого зображення. У цих експериментах при вимірах

об'єктний промінь перекривався, а використовувався тільки опірний лазерний промінь. Перед кожним наступним виміром проводилася зарядка поверхні ППК у темряві та через підшар ІТО пропускалися кілька тривалих імпульсів струму для нагрівання ППК та повного урівнювання ефекту «пам'яті». Крім того, для з'ясування природи ефекту «пам'яті» було проведено додаткові дослідження. Зразки готували у вигляді сендвіч-структур скляна підкладка – ІТО – ППК – Аг. У зразках вимірювалася величина концентрації Q нерівноважного електричного заряду, який виникає в об'ємі ППК після опромінення світлом без застосування зовнішньої електричної напруги. Методика визначення Q та залежності Q від часу опромінення t_1 та часу після вимкнення світла t_2 представлена епюрами на рис.5.

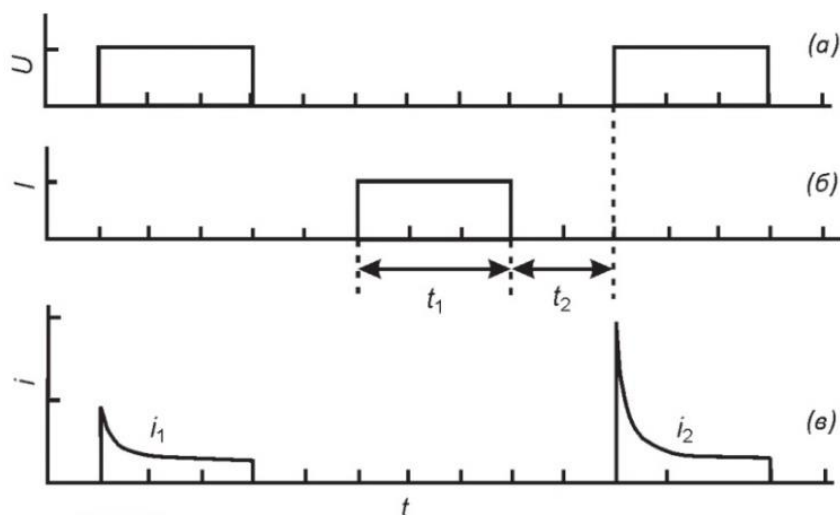


Рис 5. Епюри, що показують послідовність включення електричної напруги (а), опромінення світлом (б) та вимірювання струму провідності (в) у зразках ІТО – ППК – Аг.

Спочатку до зразку прикладалося електричне напруга U в темряві та за допомогою запам'ятовуючого осцилографа реєструвалася кінетика струму i_1 провідності. Потім електричні контакти закорочувалися і зразок опромінювався світлом протягом часу t_1 . Далі світло вимикалося, а через деякий час t_2 електричні контакти роз'єднувалися. До зразка прикладалася електрична напруга U та реєструвалася кінетика струму i_2 . З цих вимірювань визначалася кінетика накопичення та релаксації заряду Q використовуючи співвідношення

$Q = \int (i_2 - i_1) dt / eSL$, e – заряд електрона, S – площа зразка сендвіч-структури. Освітлення зразків відбувалося з боку шару ІТО. Величина U коливалася у діапазоні 20 – 300 В. Вимірювання проводилися при кімнатній температурі. На рис.6 представлені залежності η і Q/Q_{\max} від t_1 та t_2 , виміряні у зразках ГРС з ППК на основі РТС та РТГ.

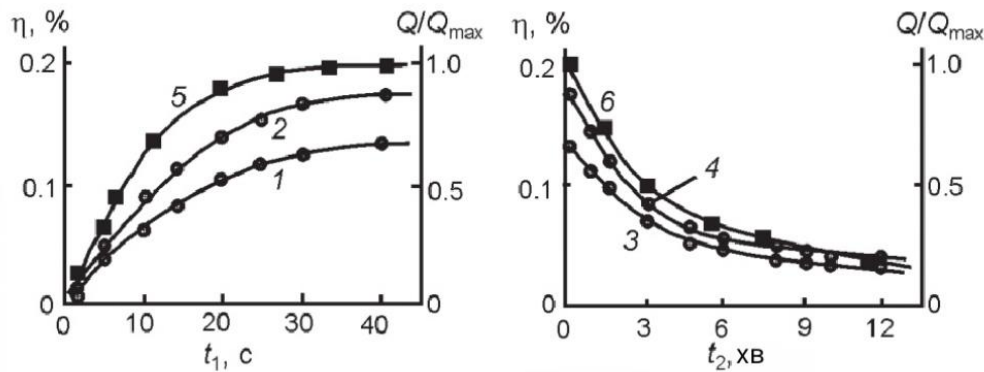


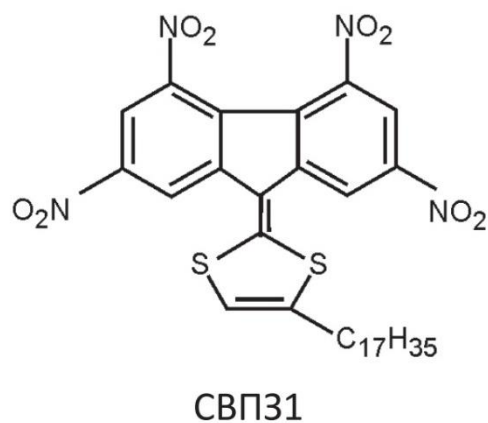
Рис 6. Залежності η від t_1 (1, 2) та η від t_2 (3, 4) у ГРС з ППК на основі РТС (1, 3) та РТГ (2, 4), та залежності Q/Q_{\max} від t_1 (5) та Q/Q_{\max} від t_2 (6) у зразках ІТО - ППК - Аg з ППК на основі РТС та РТГ.

Насичення ефекту «пам'яті», тобто досягнення стаціонарного значення, в залежності η від t_1 , відбувається швидше (криві 1, 2 на рис.6), ніж релаксація (криві 3, 4 на рис.6). А також, кінетичні криві залежностей η від t_1 та η від t_2 симетричні залежностям Q від t_1 та Q від t_2 (криві 5, 6 на рис.6). Величина Q збільшується зі зростанням U та не залежить від полярності прикладеної електричної напруги. Це означає, що ефект «пам'яті» в ГРС визначається накопиченням та релаксацією електричного об'ємного заряду в ППК внаслідок опромінення світлом. У зразках ГРС із ППК на основі ГКБЕ ефект «пам'яті» та накопичення Q не виявлено.

Відомо, що радіальні (зіркоподібні) полімери мають низьку в'язкість навіть при дуже високій молекулярній масі. Жорстколанцюгові радіальні полімери є завжди більш пластичними, ніж їх лінійні аналоги навіть з більшою молекулярною масою. Подібні властивості характерні також для олігомерів. Плівка лінійного соолігомеру починає повільно деформуватися у широкому

діапазоні температур 35 – 80°C, а потім швидко стікає. Плівка радіального олігомеру швидко переходить у рідкий стан при температурі $\geq 60^\circ\text{C}$. Це призводить до збільшення чутливості та дифракційної ефективності матеріалу під час використання радіального олігомера. До збільшення чутливості, хоч і незначно при часі експозиції $\sim 1 - 2$ с, може призводити також накопичення об'ємного електричного заряду у ППК. Однак, при тривалому опроміненні зразків у ППК на основі радіальних олігомерів утворюється нерівноважний електричний заряд, який досить довго релаксує після вимикання світла. Цей об'ємний заряд може бути нівельований застосуванням зовнішнього електричного поля або при підвищенні температури.

Утворення об'ємного електричного заряду в ППК після опромінення світлом може бути обумовлено з двома причинами. По-перше, якщо $|I_{gc}| > |I_{gd}|$, то після фотозбудження центру фотогенерації та утворення дірки на карбазолільному фрагменті олігомеру, для зворотного



переходу нерівноважного електрона з молекули центру фотогенерації на катіон-радикал карбазолільного фрагмента існує енергетичний бар'єр, який пропорційний величині $|I_{gc}| - |I_{gd}|$. Такий ефект вже було виявлено [8] при використанні в якості центрів фотогенерації сполук із внутрішньомолекулярним перенесенням заряду (СВП31), для яких $|I_{gc}| > |I_{gd}|$.

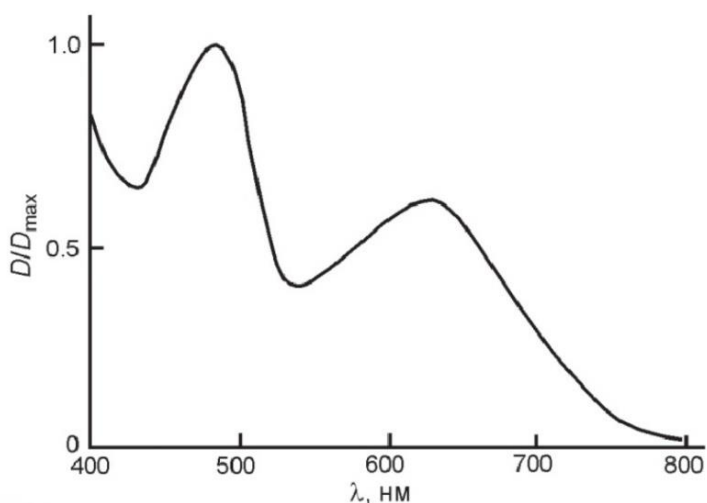


Рис. 7. Нормований спектр поглинання плівок ГКБЕ з СВП31

Незбуджені молекули СВПЗ1 не взаємодіють з карбазолільними фрагментами олігомерів, а спектри поглинання ППК на основі різних олігомерів практично збігаються (рис.7) та подібні до них у рідких розчинах СВПЗ1.

У разі використання УД-ДДФК, центрами фотогенерації є КПЗ, до складу яких входять карбазолільні фрагменти, ідентичні тим, якими відбувається транспорт нерівноважних дірок у зовнішньому електричному полі. Раніше [8] було показано, що бар'єр для рекомбінації дірок під час розпаду ЕДП (електрон-діркових пар) у таких системах незначний, а час життя гемінальних ЕДП $\sim 10^{-7}$ с.

Другим важливим фактором можуть бути енергетичні пастки, здатні захоплювати фотогенеровані заряди та утримувати їх тривалий час. Такими пастками можуть бути фізичні димери (ексимери) з сендвіч-будовою карбазолільних фрагментів. Для них величина $|I_{gd}|$ на ~ 0.3 еВ менше в порівнянні з карбазолільними фрагментами, що не входять до димерів. У карбазолільних полімерах і олігомерах, димери, через більш сприятливе їх стеричне розташування для взаємодії із сусідніми фрагментами, утворюються кінцевими карбазолільними групами. У молекулах радіальних олігомерів РТС і РТГ число кінцевих карбазолільних фрагментів у 2 рази більше, ніж у лінійних ГКБЕ. Тому ймовірність утворення димерів також більша у плівках радіальних олігомерів. Цим пояснюється наявність ефекту «пам'яті» в ГРС і утворення довготривалого фотоіндукованого об'ємного електричного заряду в ППК на основі РТГ, РТС та відсутність цього ефекту або наявність значно меншою мірою в ППК на основі ГКБЕ.

Результати досліджень показують, що оптимальні властивості ППК для ГРС залежать не тільки від співвідношення потенціалу іонізації донора та спорідненості до електрона акцептора, а й також від форми їх макромолекул. При переході від олігомерів лінійної будови до радіальних покращуються

реологічні та пластичні властивості плівок. При збільшенні кількості кінцевих карбазолільних фрагментів у макромолекулах олігомерів, спостерігається ефект голографічної «пам'яті». Цей ефект обумовлений накопиченням фотоіндукованого об'ємного заряду в енергетичних пастках, які були створені димерами кінцевих карбазолільних груп. Ефект «пам'яті» може бути використаний при створенні нових інформаційних середовищ. Насамперед середовищ для запису голограм з кількома експозиціями, що дозволить суттєво підвищити густину запису. Також, можливість створення довгоживучого фотоіндукованого електричного заряду в ППК представляє інтерес при розробці нових матеріалів для оптоелектроніки та молекулярної електроніки. Радіальні олігомери показали найкращі реологічні властивості у плівках ППК при створенні ГРС для ФТП способу запису голограм, що підтверджується результатами дослідження їхніх інформаційних характеристик.

1.2. Вплив форми макромолекули олігомеру на дифракційну ефективність голографічних реєструючих середовищ

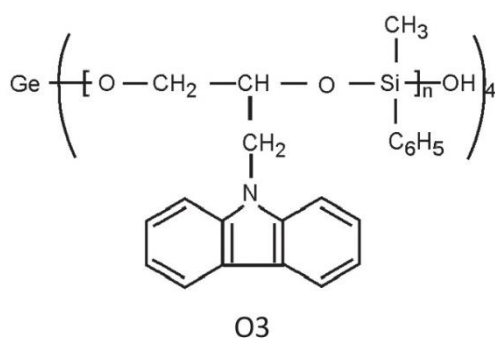
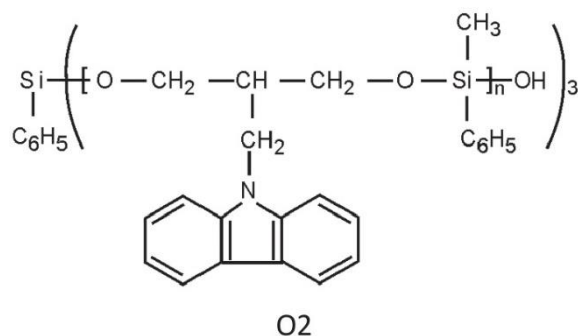
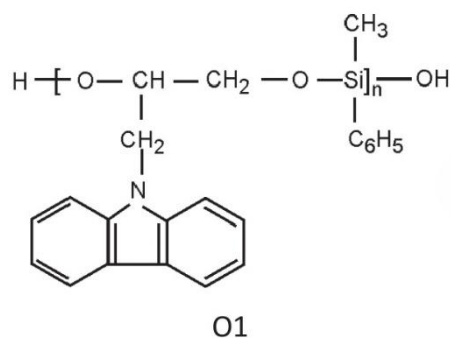
У роботі було продовжено дослідження, описані у розділі 1. Вивчалися фотофізичні властивості ГРС на основі ППК соолігомерів лінійної та розгалуженої будови молекул. Виявлено, що при використанні олігомерів із розгалуженою будовою молекул у складі ППК в ГРС збільшується дифракційна ефективність записаних голограм. Запропоновано пояснення цього експериментального результату. Ці дослідження є логічним продовженням пошуку нових органічних фотонапівпровідникових матеріалів для використання в інформаційних технологіях [12,13,14].

Роботи, які проводяться протягом багатьох років, дозволили зробити припущення про те, що для фоточутливості реєструючого шару ГРС окрім електро- та фотопровідності, важливе значення мають реологічні властивості ППК. Таким чином, в'язкість, поверхневий натяг та енергія активації в'язкої

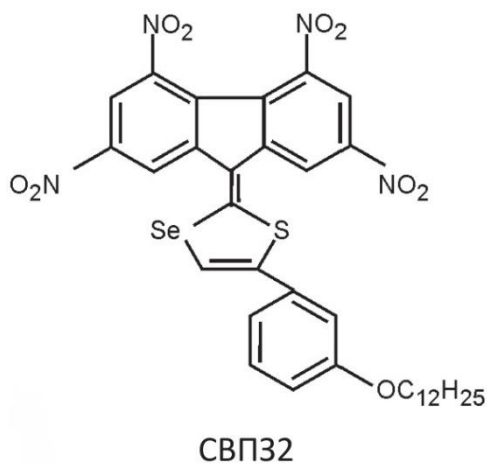
течії є головними факторами, що визначають фоточутливість олігомерної плівки. Чим коротше довжина головного ланцюга і більша відстань між громіздкими карбазольними замісниками олігомерного фотопровідника, тим менше його температура розм'якшення і в'язкість. Наявність гетероатомів-шарнірів (наприклад, O, Si) підвищує кількість можливих конформацій окремих ланок. Це дозволяє знизити температуру розм'якшення олігомеру та збільшити еластичність олігомерних плівок. У роботі було проведено порівняльний аналіз дифракційної ефективності голограм у ГРС на основі олігомерів лінійної та радіальної будови молекул.

Чутливість реєструючого шару фототермопластичного матеріалу в ГРС визначається значною мірою здатністю олігомерного фотопровідника до деформації під впливом поверхневого заряду. Одним із факторів, що перешкоджають деформації, є в'язкість у розплаві. Отже зменшення в'язкості має значно підвищити чутливість реєструючого шару. Основною властивістю радіальних полімерів є нижча в'язкість у розплавах і розчинах порівняно з лінійними аналогами. Вибір олігомерних силоксанів радіальної будови для створення високочутливих ГРС для ФТП голографічного запису був обумовлений саме наявністю цих властивостей.

В якості фотопровідних матриць ППК використовувалися оліго [3-(N-карбазоліл)-1,2-пропілен]



метилфенілсилоксан (O1) лінійної будови з температурою розм'якшення $T_{\text{розм}} = 63 - 70^\circ\text{C}$ та два олігомери (O2, O3) радіальної будови з температурою розм'якшення $T_{\text{розм}} = 63 - 70^\circ\text{C}$.

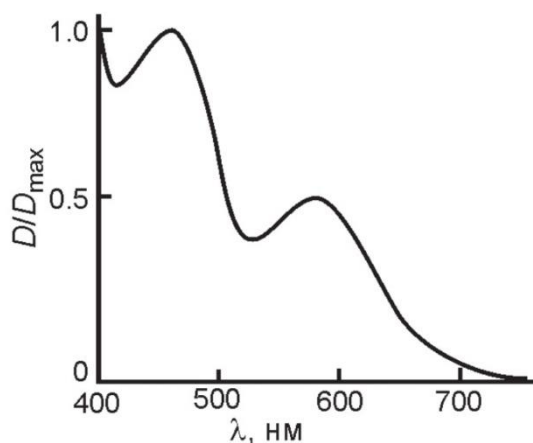


Температура розм'якшення вимірювалася у капілярі діаметром 1 мм по відомій методиці. Встановлено, що $T_{\text{розм}}$ мало змінюється у ряді O1 – O3. Сенсibilізатором фотопровідності ППК були з'єднання з внутрішньомолекулярним переносом заряду СВП32. Ця речовина та схожі речовини мають досить високу екстинкцію у видимому діапазоні світла, здатність до ефективної фотогенерації носіїв заряду та пластифікуючі властивості ППК для ГРС через гнучку алкільну групу.

Для запису голограм ФТП способом, ГРС виготовлялися [8] у вигляді тонкої ППК, нанесеної на прозорий електропровідний підшар ІТО із опором 20 Ом/квадрат. Співвідношення компонентів було таким: соолігомер – 97 мас.%, СВП32 – 3 мас.%. Товщина ППК 1.1 – 1.2 мкм, що є оптимальним в ГРС для ФТП способу запису голограм. Вимірювання фототермопластичних характеристик ППК проводилися за відомою методикою під час реєстрації голограм плоского хвильового фронту. Просторова частота модульованого світла становила 500 мм^{-1} . Використовувався напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі випромінювання 650 нм, співвідношення інтенсивності світла в опорному та об'єктному промені становило 1:1. Під час процесу прояву прихованого зображення безперервно вимірювали дифракційну ефективність η відновленого зображення голограм плоского хвильового фронту в -1 порядку дифракції з використанням фотоприймача, електричний сигнал від якого подавався на вхід осцилографа. Величину η визначали як відношення інтенсивності світла, що відхиляється після проходження зразка з ГРС і

записаною голограмою, до інтенсивності світла, що падає на ГРС. Процес прояву голограми не зупиняли при досягненні максимального значення η , а продовжували нагрівати ППК протягом часу t імпульсу струму прояву у шарі ІТО до повного стирання голограми.

Також було проведено дослідження фотопровідних властивостей ППК, за такою методикою. Спочатку вільну поверхню ППК, як і при записі голограм, заряджали в коронному розряді позитивними іонами до потенціалу $+(120-130)$ В відносно шару ІТО. Для цього використали спеціально розроблений пристрій, в якому коронний розряд утворюється завдяки прикладенню постійної електричної напруги ~ 10 кВ між шаром ІТО та металеву ниткою над поверхнею ППК. У цьому пристрої відстань між вільною поверхнею ППК та металеву ниткою становить 2 см. Далі вимірювалася величина електричного потенціалу V_p поверхні плівки ППК та його зміна за час t опромінення світлом з боку скляної підкладки з шаром ІТО та після вимкнення світла. Визначалося максимально можливе значення V_{pmax} потенціалу поверхні ППК. Для вимірювання V_p та V_{pmax} застосовувалася методика вимірювання потенціалу поверхні з використанням динамічного зонду (метод Кельвіна) [15]. В якості датчика зонду використовувалася Ag-пластина діаметром 4 мм. Частота коливання зонду 80 Гц. Кінетика зміни V_p при опроміненні ППК світлом реєструвалася осцилографом. Для опромінення зразків використовували світлодіод, у якого максимум інтенсивності випромінювання був на довжині хвилі $\lambda = 650$ нм та силі світла 30 кд. Інтенсивність світла, який



падає на зразок, в ділянці датчика зонду була 40 Вт/м². Швидкість спаду потенціалу поверхні плівки оцінювали за відрізком часу $t_{1/2}$, за який величина V_{pmax} зменшується в 2 рази. Вимірювання проведено при температурі 20°C . При цій температурі

Рис. 8. Нормований спектр поглинання плівок ППК О1 - О3 з 3% мас. СВП32

відбувається формування прихованого електростатичного зображення в ГРС на етапі експонування голограм.

У видимій області світла плівки О1 – О3 не мають власних поглинань. На рис.8 представлений нормований спектр оптичної густини ППК на основі О1 – О3 із СВП32. Форма кривої та положення максимумів залежності D від λ однакові для всіх ППК. Це свідчить про те, що діелектричні властивості О1 – О3 однакові, а поглинання світла у ППК визначається поглинанням молекул СВП32.

На рис.9(а) результати вимірювання залежності максимальної дифракційної ефективності голограми від енергії світла, яке потрапляє на поверхню ГРС з досліджуваними ППК.

Такі результати свідчать про те, що за менших значень інтенсивності світла та часу експозиції (часу опромінення) ГРС з ППК на основі радіальних О2 та О3 мають велику дифракційну ефективність та голографічну чутливість в порівнянні з ГРС на основі ППК з О1. На рис.9(б) видно, що утворення геометричного рельєфу в ППК у складі ГРС починається через 2.5 мс після початку імпульсу струму прояву голограми, тобто з початку збільшення температури ППК. З цього випливає, що утворення геометричного рельєфу поверхні ППК для всіх ГРС починається за однакової температури $T_{\text{розм}}$ та досягає свого максимуму також за однакової температури. Слід зазначити, що значення η в ГРС на основі лінійного О1 в 1.5 рази менше в порівнянні з трьохпроменевим О2 і в 2 рази менше порівняно з чотирьохпроменевим О3.

Причиною ефекту зростання η в ГРС з ППК на основі О1 – О3 може бути покращення реологічних властивостей плівок олігомеру або фотопровідних властивостей ППК. Для визначення впливу кожної з цих причин були проведені дослідження залежності V_{pmax} від $t_{1/2}$. Виявлено, що величина $t_{1/2}$ для всіх

досліджуваних зразків з ППК на основі О1 – О3 складає 0,30 – 0,32 с. Це

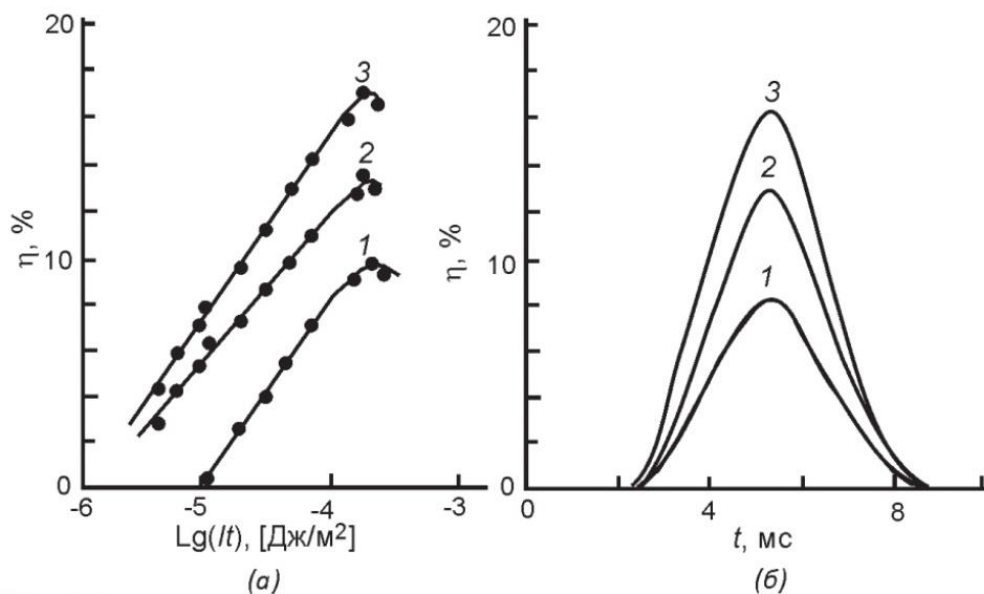


Рис.9. (а) Залежності максимальної дифракційної ефективності η від щільності енергії $I \cdot t$ світла, що потрапляє на поверхню ГРС із ППК на основі О1+3 мас. % СВПЗ2 (1) О2 + 3 мас. % СВПЗ2 (2), О3 + 3 мас. % СВПЗ2 (3). (б) Епюри кінетики наростання та релаксації η після початку імпульсу струму проявлення голограми плоского хвильового фронту в ГРС ППК О1 + 3 мас. % СВПЗ2 (1) О2 + 3 мас. % СВПЗ2 (2) та О3 + 3 мас. % СВПЗ2 (3) при щільності енергії $I \cdot t = 1.5 \cdot 10^{-4}$ Дж/м².

означає, що у всіх досліджених зразках фотопровідні властивості подібні.

Отже, збільшення дифракціональної ефективності голограм у ГРС для ФТП способу запису можливе шляхом використання олігомерів з розгалуженою будовою їх молекул. Ці ГРС можуть бути досить ефективними для їх практичного застосування [11].

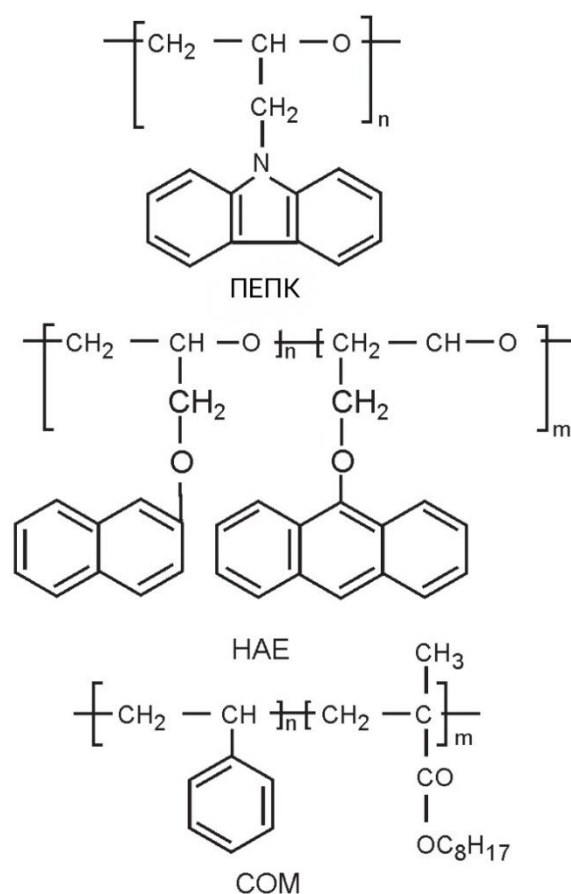
1.3. Голографічні реєструючі середовища на основі плівок полімерних композитів з наночастинками CdS

ППК з наночастинками неорганічних напівпровідників є цікавими з точки зору можливостей їх використання у молекулярній електроніці, для запису оптичної інформації. Для забезпечення фоточутливості у видимій області світла ППК потребують сенсibilізації органічними акцепторами електронів, СВПЗ,

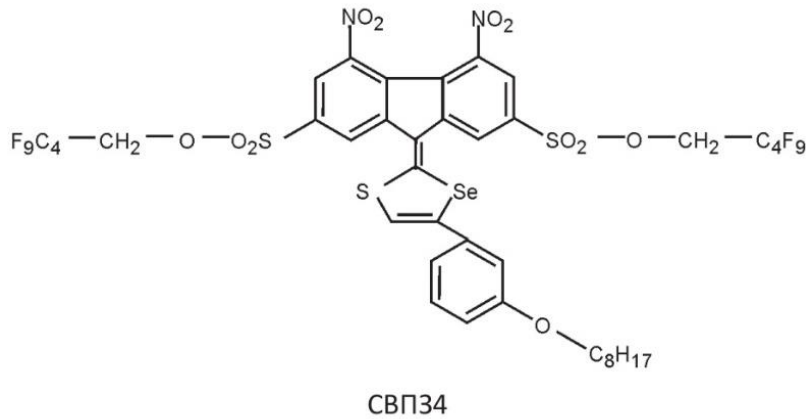
органічними барвниками. За рахунок введення в ППК наночастинок неорганічних фотонапівпровідників можливе збільшення їх фотопровідності.

У роботі досліджено вплив добавок наночастинок CdS на фотофізичні властивості ППК для ФТП голографічного способу запису інформації. Створено ГРС з ППК на основі органічних фотонапівпровідників – олігомерів, соолігомерів гліцидилкарбазолу та діелектрика (сополімеру стиролу з октилметакрилатом), які містять сенсibilізатор фотопровідності. Досліджено їх інформаційні властивості. Збільшення

фоточутливості плівок при додаванні наночастинок пов'язане з утворенням додаткового каналу транспортування електронів, створених з молекул сенсibilізатора. Встановлено різницю інформаційних властивостей олігомерних плівок у порівнянні з полімерними. Досліджено ГРС на основі плівок оліго-N-епоксипропілкарбазолу (ПЕПК), соолігомеру β-нафтилгліцилового ефіру з 9-антраценілгліцидиловим ефіром (НАЕ) і сополімеру стиролу з октилметакрилатом (СОМ).



ПЕПК плівки характеризуються $T_{\text{розм}} = 81^\circ\text{C}$, НАЕ – $T_{\text{розм}} = 68^\circ\text{C}$, СОМ – $T_{\text{розм}} = 77-81^\circ\text{C}$. Для приготування ППК, у розчині відповідних полімерів та соолігомерів в ізопропанолі додавали 2-10 мас.% наночастинок CdS у вигляді колоїдного розчину в ізопропанолі [27]. Додавали також 2 мас.% біс 1,1-дигідроперфтор-амілового ефіру 4,5-динітро-9-(4-пара-октил-оксифеніл-1,3-селенатіол-2-іліден)-флуорен-2,7-дисульфокислоти (СВПЗ4):



Спектри оптичного поглинання ППК були виміряні в діапазоні довжин хвиль світла $\lambda = 400 - 1000$ нм. Визначали максимально допустиме значення потенціалу поверхні ППК, при якому відсутні локальні розриви плівки. Також визначалося найбільш ефективне значення струму заряджання, при якому ще не спостерігаються локальні розриви поверхні плівки, під час її бомбардування позитивними іонами. Ці значення майже не залежать від початкової температури ППК в діапазоні $+(15 - 40)^\circ\text{C}$ та відповідно становлять 125 В/мкм та 1 мкА/см². Також, була визначена та автоматично підтримувалася швидкість наростання температури в діапазоні $10^5 - 10^6$ К/с. На ГРС записували голограми плоского хвильового фронту з використанням He-Ne лазера. Контрольованим параметром була величина дифракційної ефективності η голограми плоского хвильового фронту, що визначається в -1 порядку дифракції. Вона пропорційна глибині h поверхневого рельєфу ППК при прояві прихованого зображення у ГРС. Для визначення максимально досягаемого значення η_{max} , проявлення голограми відбувалося від початкової температури $T = 293$ К до температури, вищої за температуру стирання голограми та повного згладжування геометричного рельєфу h поверхні ППК. Запис голограм проводився за співвідношення інтенсивності світла в опорному та об'єктному промені 1:1. Під час проявлення безперервно вимірювалася дифракційна ефективність відновленого зображення голограми, що дозволяло визначити η_{max} . Результати цих вимірювань стали основою побудови залежності $\eta_{\text{max}}(I \cdot t)$.

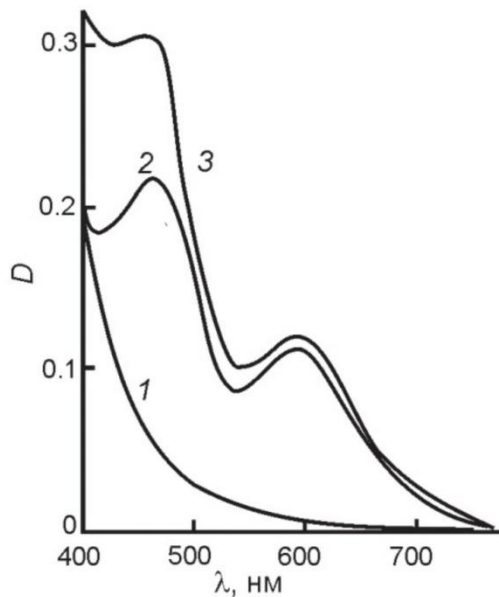


Рис.10. Спектральні залежності оптичної густини D у ППК (СОМ) + 10 мас. % CdS(1), (СОМ) + 2 мас. % СВП34 (2), (СОМ) + 10 мас. % CdS + 2 мас. % СВП34 (3).

На рис.10 показано спектральні залежності оптичної густини D в ППК з наночастинками CdS та СВП34 на основі СОМ.

Без спеціально введених добавок, плівки СОМ прозорі у всьому спектральному діапазоні. Збільшення концентрації наночастинок CdS у плівках СОМ не призводить до батохромного зсуву спектру поглинання наночастинок, але викликає зростання його інтенсивності. Отже, в досліджуваних ППК ефекти агрегації

наночастинок CdS малозначні, тому що в іншому разі відбувалося б зміщення довжини хвилі світла, відповідної краю поглинання. Збільшення концентрації СВП34 від 0.1 до 2 мас.% у плівках СОМ не змінює спектр поглинання СВП34, але інтенсивність поглинання зростає.

Плівки ПЕПК і НАЕ без добавок СВП34 не мають достатньої світлочутливості для запису голограм. У ГРС на основі плівок ПЕПК, НАЕ з добавкою СВП34 зареєстровано голограми плоского хвильового фронту. На рис.11 представлені графіки залежності η на найбільш ефективній просторовій частоті запису голограми (близько 500 мм^{-1}) від величини експозиції $I \cdot t$.

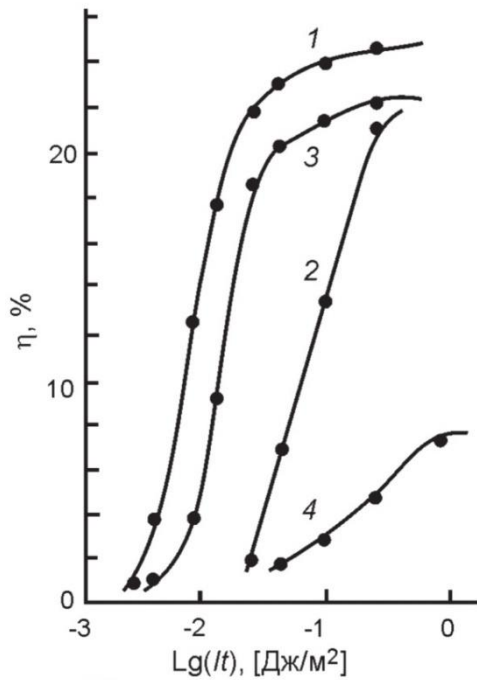


Рис.11. Залежності максимальної дифракційної ефективності від експозиції в ГРС із плівками:
 НАЕ +2 мас.% СВП34(1),
 ПЕПК +2 мас.% СВП34(2),
 ПЕПК +2 мас.% СВП34 +10 мас.% CdS(3),
 СОМ +2 мас.% СВП31 +10 мас.% CdS(4).

ППК на основі НАЕ мають більшу фоточутливість. Це пов'язано з кращими умовами фотогенерації і транспорту дірок у порівнянні з ППК на основі ПЕПК. Добавки наночастинок CdS збільшують фоточутливість ППК. Для ГРС на основі ПЕПК з добавками CdS може бути досягнута фоточутливість, близька до ГРС на основі НАЕ (рис.11). Такий ефект обумовлений тим, що наночастки CdS здатні акцептувати фотогенеровані електрони та створювати сприятливі умови для їх перенесення у зовнішньому електричному полі, всередині наночастинок неорганічного напівпровідника. У ППК на

основі СОМ з наночастинками CdS можливе також перенесення електрону між сусідніми наночастинками, що забезпечує фотопровідність цих ППК.

Отже, добавки наночастинок CdS в ППК утворюють додаткову зону транспортування для фотогенерованих електронів та при цьому не погіршуються їх оптичні та реологічні властивості. Сенсibilізація фотопровідності можлива при використанні органічних сполук з внутрішньомолекулярним переносом заряду. При невеликих концентраціях наночастинок, реологічні властивості ГРС визначаються властивостями полімерної матриці.

Тому, **Метою** нашої роботи було створення нових плівкових ФПК для фототермопластичного способу оптичного запису інформації на основі електронодонорних олігомерів, допованих сполуками з внутрішньомолекулярним переносом заряду, а також органічними акцепторами

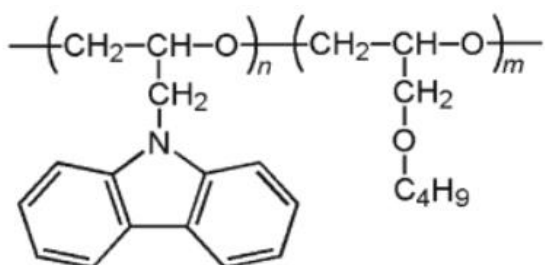
електронів в якості сенсibilізаторів фотопровідності та дослідження впливу будови сенсibilізатора на їх фотоелектричні та інформаційні властивості, зокрема роздільчу здатність та циклічність відповідних голографічних реєструючих середовищ.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Об'єкти дослідження

В якості компонентів ФПК, створення яких було заплановане в роботі було використано наступні речовини:

В якості олігомерної основи ФПК було використано коолігомер гліцидилкарбазолу та бутилгліцидилового етеру (ГКБЕ) наведеної нижче будови:

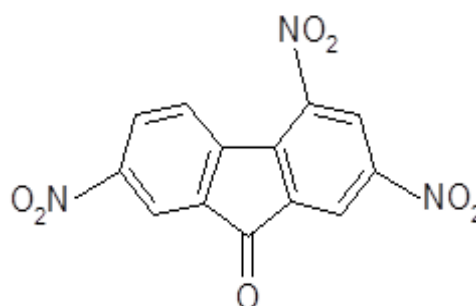


$$M_n \approx 800$$

$$T_{\text{розм}} \sim 60 \text{ } ^\circ\text{C}$$

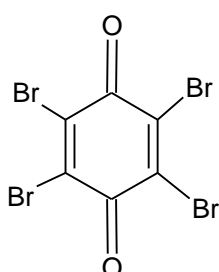
ГКБЕ

(оліго-9-антраценілгліцидиловий етер)



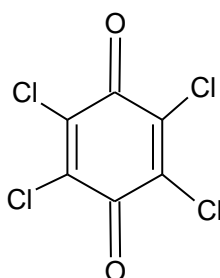
2,4,7 Тринітрофлуоренон (ТНФ)

$$CE = 2,05 \pm 0,2 \text{ eV}$$



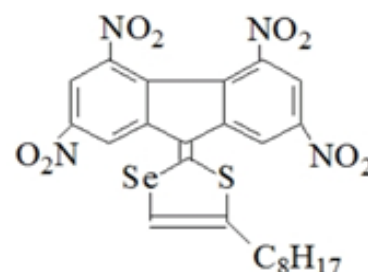
Броманіл

$$CE = 2,44 \pm 0,2 \text{ eV}$$



Хлораніл

$$CE = 2,76 \pm 0,2 \text{ eV}$$



СВПЗ 4

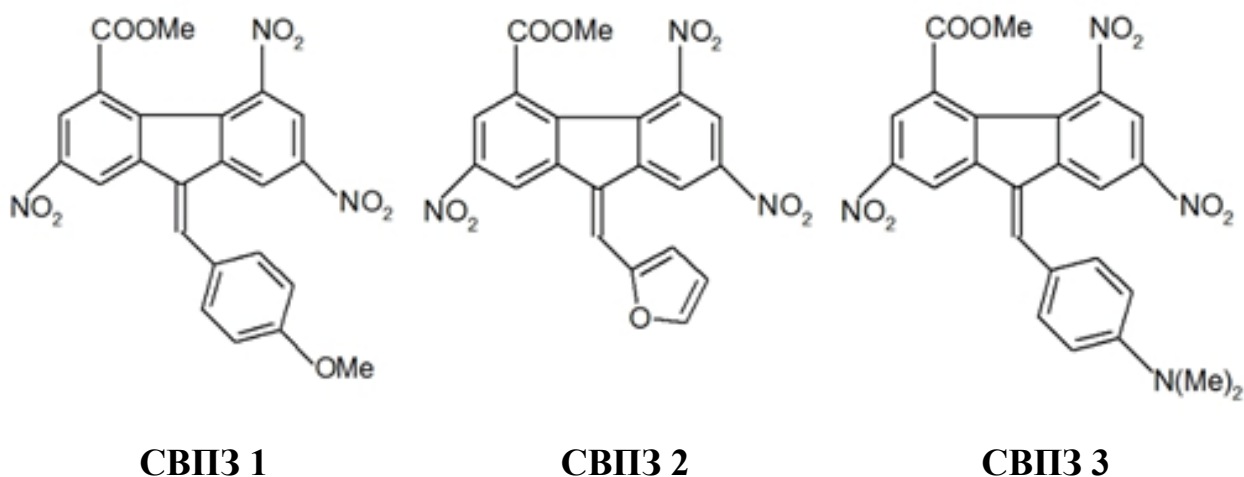


Рис 12. Формули коолігомеру та молекул-сенсibilізаторів фотопровідності, що використовували при створенні ФТП-ГРС.

Фотопровідний олігомер ГКБЕ є поширеною і достатньо гарно вивченою олігомерною компонентою для матеріалів для фототермопластичного (ФТП) способу запису оптичної інформації. Тут також доречно відзначити також наступне: в найбільш поширеному «стандартному» варіанті в якості основи для фототермопластичних ГРС використовують «слабко пластифікований» ГКБЕ, що містить в молекулах в середньому 15-25% мол. пластифікуючого комономеру – бутилгліцидилового етеру (БГЕ), що в ряді випадків забезпечує досягнення оптимального комплексу фотопровідних та реологічних характеристик ГРС. В даній роботі ми навмисно використовували хімічно «високолегований» комономером-пластифікатором ГКБЕ, який в цьому випадку містив порядку 50 мол.% БГЕ. Останнє робилося для того, щоб хоча б частково нівелювати ефекти агрегації сенсibilізатора, вплив «ексимерних» пасток (утворюваних переважно термінальними арильними ядрами олігомерних молекул, та відповідними акцепторними фрагментами КПЗ) для фотогенерації нерівноважних носіїв заряду, а також ефектами нестехіометричності в утворенні КПЗ при використанні в якості сенсibilізаторів фотопровідності відповідних акцепторів електрону (ТНФ та ін.) і, таким чином, по можливості відокремити один від одного вплив різних структурних, електронних та енергетичних факторів на досліджувані

інформаційні характеристики створених ФПК-ГРС в ході наших експериментів. Зазначений олігомер був синтезований методами аніонної полімеризації і наданий нам для досліджень співробітниками Відділу досліджень нуклеофільних реакцій Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України під керівництвом, гол.наук.співр., д.х.н., с.н.с. Кравченка В.В.

Вибір зазначених сполук-сенсibilізаторів був обумовлений наступним. Сполуки СВПЗ 1-3 містять у своєму складі однакові електроноакцепторні тринітрофлуоренвмісні фрагменти, а СВПЗ 4 – відповідно тетранітрофлуоренвмісні і відрізняються донорними частинами, які мають різні потенціали іонізації, які закономірно зростають в ряду СВПЗ 1-3. Це дозволить з одного боку, проаналізувати особливості фотогенерації та транспорту носіїв заряду в ФПК на їх основі порівняно з відповідними відомими ФПК, сенсibilізованими розповсюдженими для фототермопластичних електронодонорних олігомерних матеріалів акцепторами електрону – 2,4,7-тринітрофлуореноном (ТНФ) та 2,4,5,7-тетранітрофлуореноном (ТеНФ), де енергетична зона транспорту електронів утворена також відповідно три- та тетранітрофлуореноновими фрагментами, а з іншого боку – дослідити вплив потенційного бар'єру, обумовленого різницею енергій верхньої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) донорної частини відповідних СВПЗ та електронними рівнями енергетичної зони транспорту дірок на вихід дірок з відповідних центрів фотогенерації. Крім того, для досліджених раніше ФПК на основі електронодонорних олігомерів, сенсibilізованих сполукамою СВПЗ 4 отримані екстермальні високі для полімерних фототермопластичних матеріалів квантові виходи фотогенерації носіїв заряду.

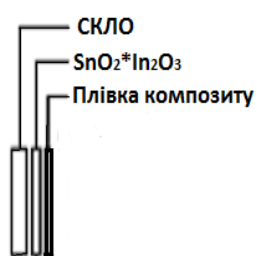
Всі наведені СВПЗ були також синтезовані співробітниками наукової групи головного наукового співробітника Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л.М. Литвиненка НАН України д.х.н., с.н.с. Кравченко В.В.

2.2. Методики виготовлення зразків

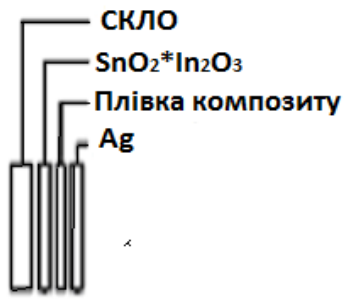
Для досліджень створювали плівкові ФПК на основі ГКБЕ, сенсibilізовані 2 мас.% відповідного акцептору або СВПЗ. З урахуванням описаних вище причин, концентрацію допанта-сенсibilізатора в ФПК для досліджень також вибрали нижчою, ніж в стандартному ФТП-експерименті (~ 3 мас.%).

Зразки для досліджень готували у вигляді структур з вільною поверхнею плівки ФПК (скляна підкладка - електропровідний шар $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ (ІТО) – ФПК) та у вигляді, сендвіч-структур ((скляна підкладка)-(електропровідний шар ІТО)- ФПК – (Ag-електрод)). Плівки ФПК готували поливом з розчинів коолігомеру з добавками відповідного сенсibilізатора фотопровідності в толуолі на поверхню скляних підкладок з електропровідним шаром ІТО з наступним висушуванням в термошафі протягом 24 годин при +80 °С. Їх товщина, що вимірювалася за допомогою інтерференційного мікроскопу МП-4, складала ~ 1-1,15 мкм. При виготовленні зразків сендвіч-структури срібні контакти наносили на відповідні полімерні плівки за допомогою срібної контактної пасти.

Нижче наведено структури схеми структури відповідних зразків.



(а) Схема зразка з вільною поверхнею: скляна підкладка – ІТО - ФПК



(б) Схема зразка сандвіч-структури:
скляна підкладка – ITO – ФПК – Ag

Рис. 13. Схематичне зображення структури зразків, що використовувалися для досліджень.

Зразки з вільною поверхнею полімерної плівки використовували для вимірів спектрів оптичного поглинання, а також для електрофотографічних досліджень та для запису ФТП-голограм, тобто для вивчення інформаційних характеристик створених ГРС.

Зразки сандвіч-структури використовували для вимірів струмів електро- та фотопровідності та ефектів пам'яті в створених ФПК.

2.3. Виміри оптичних спектрів поглинання

У плівках створених ФПК вимірювали оптичні спектри поглинання (спекти оптичної густини) у вигляді зразків з вільною поверхнею полімерної плівки за допомогою спектрофотометра Varian UV/Visible 50 Scan application Spectrophotometer в діапазоні довжин хвиль світла опромінення $\lambda = 40-800$ нм.

2.4. Методика вимірювань струмів фотопровідності та електропровідності

В зразках типу сандвіч-структури вимірювали величини густин стаціонарних струмів електро- (темнової) (j_d) та фотопровідності (j_{ph}) при змінній полярності напруги на електродах за допомогою запам'ятовуючого осцилографу Tektronix TDS1001B. Прикладену напругу варіювали в діапазоні 10-200 В. В зразках вимірювали величини густин стаціонарних струмів

фотопровідності в режимі фотоопору, при опроміненні їх з боку прозорого електроду $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ світлом з довжиною хвилі $\lambda > 400$ нм, такою ж як і в області поглинання досліджуваних ФПК та за її межами. Як джерело опромінення (світла) використовували лазери з максимумом випромінювання $\lambda_{\text{max}} = 532$ нм (зелений), та світлодіоди з $\lambda_{\text{max}} = 590$ нм (жовто-оранжевий), $\lambda_{\text{max}} = 490$ нм (синьо-голубий), а також з $\lambda_{\text{max}} = 650$ нм (червоний). Величину густини стаціонарного фотоструму j_{ph} визначають як різницю між j і j_d відповідно, де j – стаціонарна величина густини загального (повного) струму при опроміненні. При цьому величини густин стаціонарних струмів j_d та j_{ph} вимірювали в залежності від величини напруженості постійного зовнішнього електричного поля E та λ_{irr} світла опромінення. Крім того, під час експериментів величину E - напруженості зовнішнього електричного поля ($E=U/L$ де L – товщина полімерної плівки (1–1,1 мкм), U – електрична напруга на контактах) варіювали в межах (2×10^7) – (2×10^8) В/м.

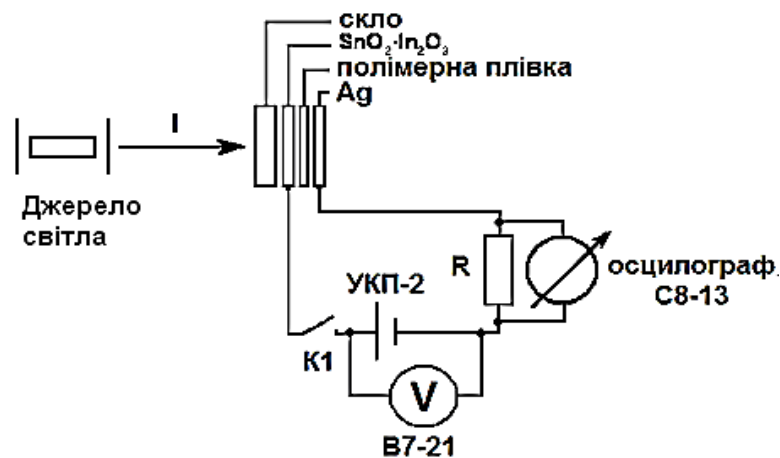


Рисунок 14. Схематичне зображення експериментальної установки для вимірювання густин електричних струмів фото- та електропровідності.

2.5. Дослідження електро- та фотопровідності в електрофотографічному режимі

Електро- та фотопровідні властивості створених ФПК досліджувалися також в електрофотографічному режимі за швидкістю спаду (темного та

фотоіндукованого) поверхневого електричного потенціалу плівки композиту в зразках з так званою вільною поверхнею. Схематичне зображення установки для вимірювання в електрофотографічному режимі наведено на рисунку. На першому етапі, поверхня плівки заряджається в коронному розряді при цьому матеріал плівки виявляється поміщений в досить сильне електричне поле, після припинення зарядки, за допомогою модифікованого методу динамічного зонда Кельвіна (металічний віброуючий електрод) ведеться спостереження за динамікою спаду електричного потенціалу зарядженої поверхні плівки без опромінення і при опроміненні світлом.

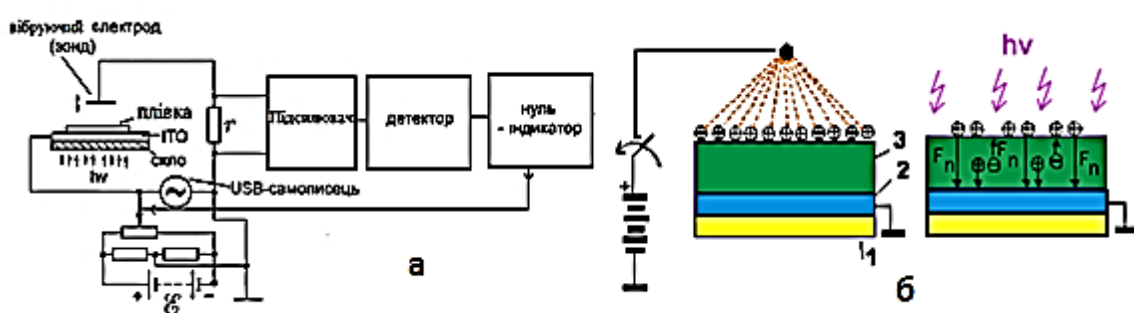


Рисунок 15. Схема експериментальної установки для вимірювання густин електричних струмів електро- (темнової) та фотопровідності зразків (а) та схема дослідження в електрофотографічному режимі (б).

При дослідженні спектральних залежностей ефекту фотопровідності та ефектів пам'яті на попереднє передопромінення при опроміненні світлом з різною довжиною хвилі з довгохвильового електронного переходу молекули барвника – інтенсивність світла підбиралася таким чином, щоб барвником у складі ФПК поглиналася одна і та ж кількість квантів світла. Фотометрія відповідних джерел випромінювання здійснювалася за допомогою каліброваного фотодіоду ФД-263-01.

2.6. Методи запису голограми фототермопластичним (ФТП) способом та дослідження інформаційних властивостей створених ГРС

Для оптичних і електрофізичних вимірів зразки були приготовлені у вигляді структур з вільною поверхнею плівки ФПК. Для визначення інформаційних характеристик голографічних реєструючих середовищ (ГРС) плівки ФПК наносилися на скляні підкладки (рис. 16а) розміром $50 \times 40 \text{ мм}^2$, покриті прозорим провідним підшаром ІТО (рис. 16а) з опором $20 \text{ Ом}/\square$. Робоча поверхня ГРС, що характеризується фотопровідними і термопластичними властивостями, (рис. 16а) мала розміри $40 \times 40 \text{ мм}^2$. Товщина плівки ФПК $L = 1,1 \text{ мкм}$. Керування роботою ГРС при запису голограм здійснювалося за допомогою спеціального електронного пристрою [11, 30, 31]. Для нього визначалося максимально допустиме значення потенціалу поверхні плівки АМП, при якому не відбуваються її локальні пробої, а також оптимальне значення струму зарядки, яке відповідає відсутності локальних пробоїв поверхні цієї плівки при зарядці її поверхні позитивними іонами. Ці значення практично не залежать від початкової температури РС в діапазоні $+ (15-40) \text{ }^\circ\text{C}$ і складають відповідно $125 \text{ В}/\text{мкм}$ і $1 \text{ мкА}/\text{см}^2$. Крім того, визначалося і автоматично підтримувалося значення оптимальної швидкості наростання температури приблизно $10^6 \text{ град}/\text{с}$.

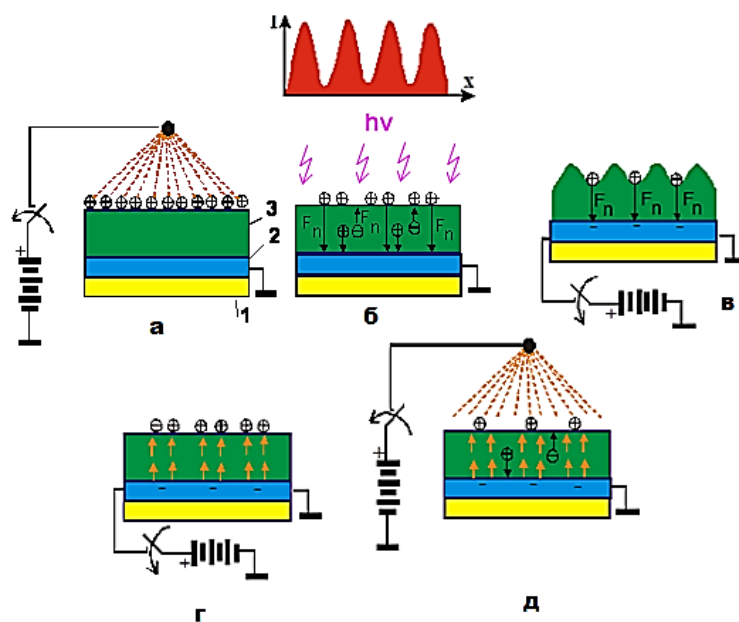


Рисунок 16. Схема фототермопластичного способу запису голограм: **а** – зарядка поверхні фотопровідної олігомерної плівки в коронному розряді; **б** – експонування; **в** – проявлення прихованого електростатичного зображення; **г** – стирання записаної голограми; **д** – зарядка поверхні фотопровідної олігомерної плівки в коронному розряді перед наступним циклом запису - стирання голограми.

Спосіб реєстрації голограм складається з декількох послідовних стадій. Спочатку поверхню плівки рівномірно заряджають в коронному розряді (рис. 16, а) і процес зарядки зводять до осадження позитивних іонів на поверхню плівки ФПК. При цьому варіюють швидкістю з часом зарядки таким чином, щоб заряджена плівка, з одного боку, була заряджена до максимально можливого значення потенціалу поверхні, а з іншого - відповідала моделі подвійного зарядженого шару з зарядами, розташованими на поверхні плівки ФПК і в провідному шарі зразка. Після зарядки здійснюють реєстрацію голограми і її прояв. При реєстрації голограм внаслідок фотопровідності плівки відбувається модуляція поверхневої густини заряду і утворюється приховане електростатичне зображення (рис.16, в). У зразках приховане електростатичне зображення формується не тільки під час зарядки поверхні полімерної плівки в коронному розряді, а й протягом експонування (рис. 16, б). Це обумовлено

захопленням фотогенерованих дірок на пастки, створені в об'ємі полімерної плівки поблизу молекул барвника. Прояв прихованого зображення здійснюється при нагріванні плівки до температури розм'якшення за рахунок тепла, яке виділяється в провідному підшарі зразка, при проходженні імпульсу струму (рис.16, в). Під час цього процесу електростатичні сили прихованого зображення деформують плівку і приховане зображення перетворюється в геометричний рельєф поверхні. Щоб закріпити зображення голограми, досить після закінчення імпульсу струму проявлення дати можливість плівці охолотитися до кімнатної температури. Стерти проявлене зображення досить просто – треба нагріти плівку до більш високої температури, при якій відбувається заліковування геометричного рельєфу (рис. 16, г). Для цього треба пропустити через провідний підшар імпульс струму більшої тривалості, ніж імпульс струму прояву. Після стирання зображення голограми і охолодження плівки, її знову можна використовувати для реєстрації нової голограми (рис. 16, д) [11, 30-31]. Для приготвлених ГРС визначалися смуга просторових частот $\Delta\omega$, оптимальна просторова частота ω_{opt} , відношення інтенсивностей опорного і об'єктного променів при реєстрації голограми. При цьому запис проводили переважно на різних просторових частотах: 200, 450, 600 та 1000 мм^{-1} відповідно. Для цих досліджень за допомогою напівпровідникового лазера з робочою довжиною хвилі 650 нм на ГРС записувалися голограми плоского хвильового фронту (ГПХФ). Контрольованим параметром в цих вимірах була величина дифракційної ефективності η (ДЕ), яка визначалася в -1 порядку дифракції. Для визначення максимального значення η прояв голограми починали від початкової температури $T = 293 \text{ K}$ до температури, яка перевищує температуру стирання голограми і забезпечує повне стирання геометричного рельєфу поверхні полімерної плівки [11, 30-31].

Для забезпечення тривалого зберігання прихованого електростатичного зображення сенсibiliзуючі добавки повинні також створювати пастки для нерівноважних носіїв заряду. Якщо реєструюче середовище має здатність зберігати приховане електростатичне зображення протягом тривалого часу, то

Його можна використовувати для запису голограм в режимі плоского хвильового фронту [30, 31]. Під впливом просторово неоднорідного світла інтенсивністю $I=I_{01}(1+m_1 \cdot \cos \cdot \Delta\omega \cdot x)$, що відповідає розподілу інтенсивності світла ГПХФ, утворюється приховане зображення, особливості якого визначаються процесами фотогенерації нерівноважних носіїв струму, їх дрейфу та захоплення на глибокі рівні і рівні прилипання. Тут I_{01} - постійна складова інтенсивності світла ($\lambda = 650$ нм), m_1 - коефіцієнт модуляції, $\Delta\omega$ - просторова частота. Світло з довжиною хвилі $\lambda=650$ нм рівномірно поглинається в об'ємі плівки ФПК. Електричне поле квазістаціонарне в просторі і в часі, оскільки глибина модуляції потенціалу поверхні після експозиції ГПФХ не перевищує 10% [30, 31]. Це забезпечує майже рівномірну фотогенерацію носіїв струму уздовж товщини плівки. Крім того, дрейф електронів і дірок здійснюється без помітної рекомбінації в електричних полях $5 \cdot 10^7 < E < 1,5 \cdot 10^8$ В·м⁻¹, реально використовуваних при реєстрації оптичних голограм. Таким чином, можна припустити, що при реєстрації ГПХФ в плівці аморфного молекулярного напівпровідника встановлюється режим квазістаціонарного струму насичення. Приховане електростатичне зображення являє собою модульований відповідно до реєстручого зображення поверхневий і об'ємний заряди, які призводять до виникнення джерела сил прихованого зображення. Накопичений при реєстрації зображень негативний об'ємний заряд є причиною «паразитної пам'яті», яка виражається в тому, що після реєстрації, прояви і стирання зображення його можна проявити знову, якщо перед повторним проявом плівку ФПК знову зарядити (реверсивні властивості). Під час прояву і стирання зображення негативний об'ємний заряд може не встигати релаксувати, оскільки енергія активації його релаксації (він захоплений пастками) більше енергії активації релаксації поверхневого заряду.

Циклічність створених ГРС оцінювали як кількість циклів запис-стирання, здійснення яких призводить до зменшення величини η ГПХФ на 20% відносно початково досягнутої для даної ФПК величини ДЕ. В процесі

зазначених дослідів відповідні виміри проводилися для 3-4 зразків ФПК, отримані при цьому результати усереднювали.

2.7. Експериментальні результати

На рис. 17 а та б наведено нормовані спектри оптичного поглинання плівок деяких з створених ГРС.

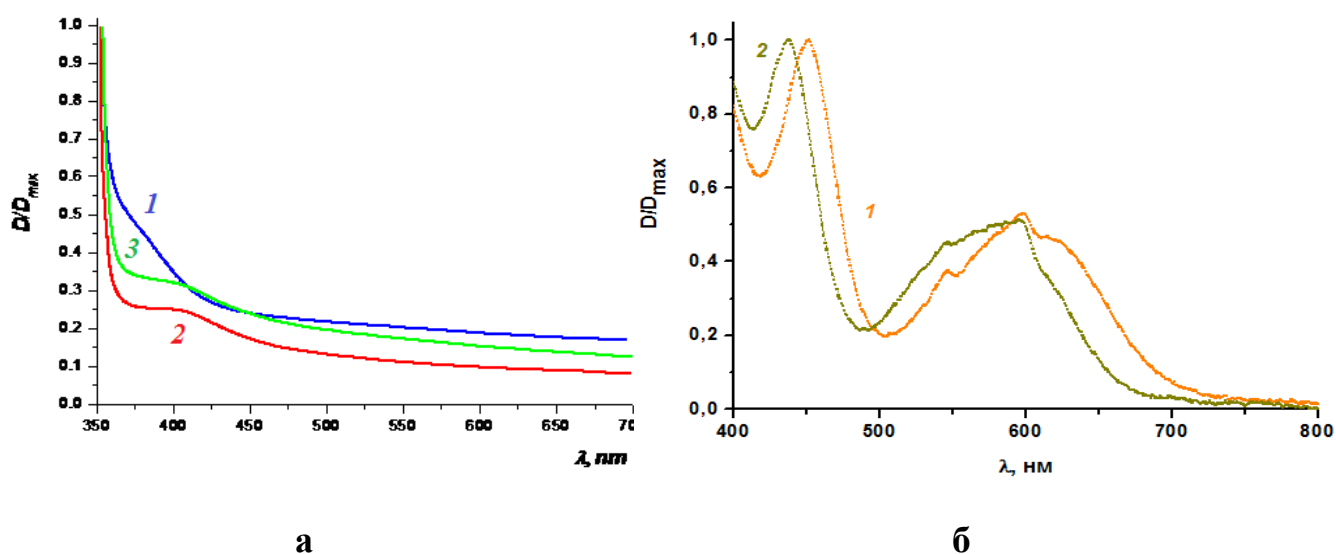


Рис. 17. Нормовані спектри оптичного поглинання плівок ГРС на основі **а** – ГКБЕ + 2 мас.% ТНФ (1), ГКБЕ + 2 мас. % хлоранілу (2), ГКБЕ + 2 мас. % броманілу (3) та **б** - ГКБЕ + 2 мас. % СВПЗ 1 (1) та ГКБЕ + 2 мас. % СВПЗ4 (2).

На рис. 18 в якості ілюстрації наведено результати електрофотографічних досліджень, виконаних для ФПК, сенсibiliзованих досліджуваними акцепторами електрону.

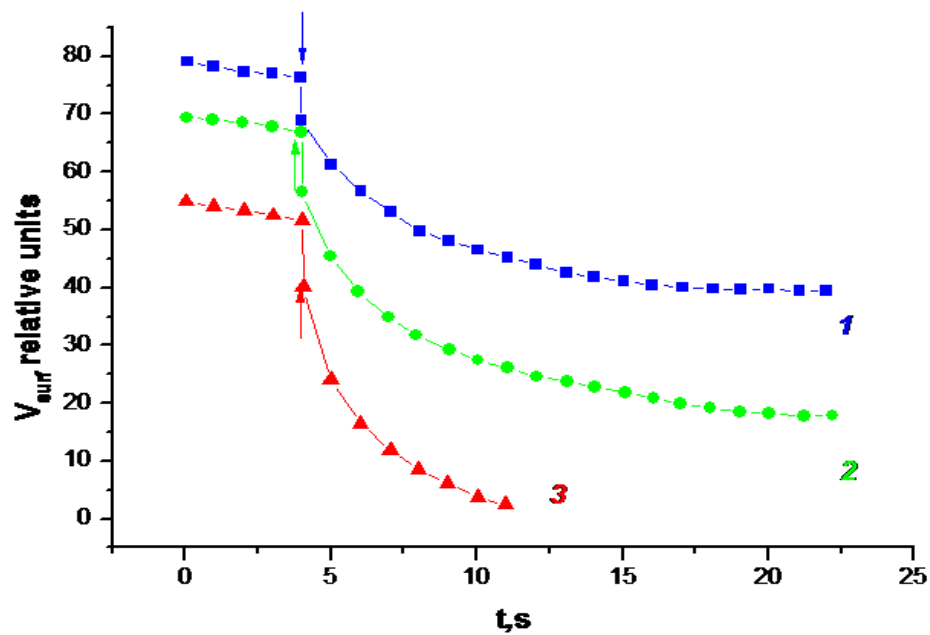


Рисунок 18. Кінетичні криві темнового та фотоспаду поверхневого потенціалу зарядженої плівки ФПК в умовах «позитивної корони». 1- ГКБЕ + 3% ТНФ (Повільний); 2 - ГКБЕ + 3% броманілу (швидкий); 3 - ГКБЕ + 3% хлоранілу (найшвидший). Стрілками позначені моменти початку опромінення.

На рис. 19 наведено отримані експериментально залежності величини дифракційної ефективності η ГПХФ, зареєстрованих в досліджуваних ГРС в умовах ФТП-експерименту, від енергії експозиції (It) для просторової частоти $\omega = 450 \text{ мм}^{-1}$ та $\lambda = 650 \text{ нм}$.

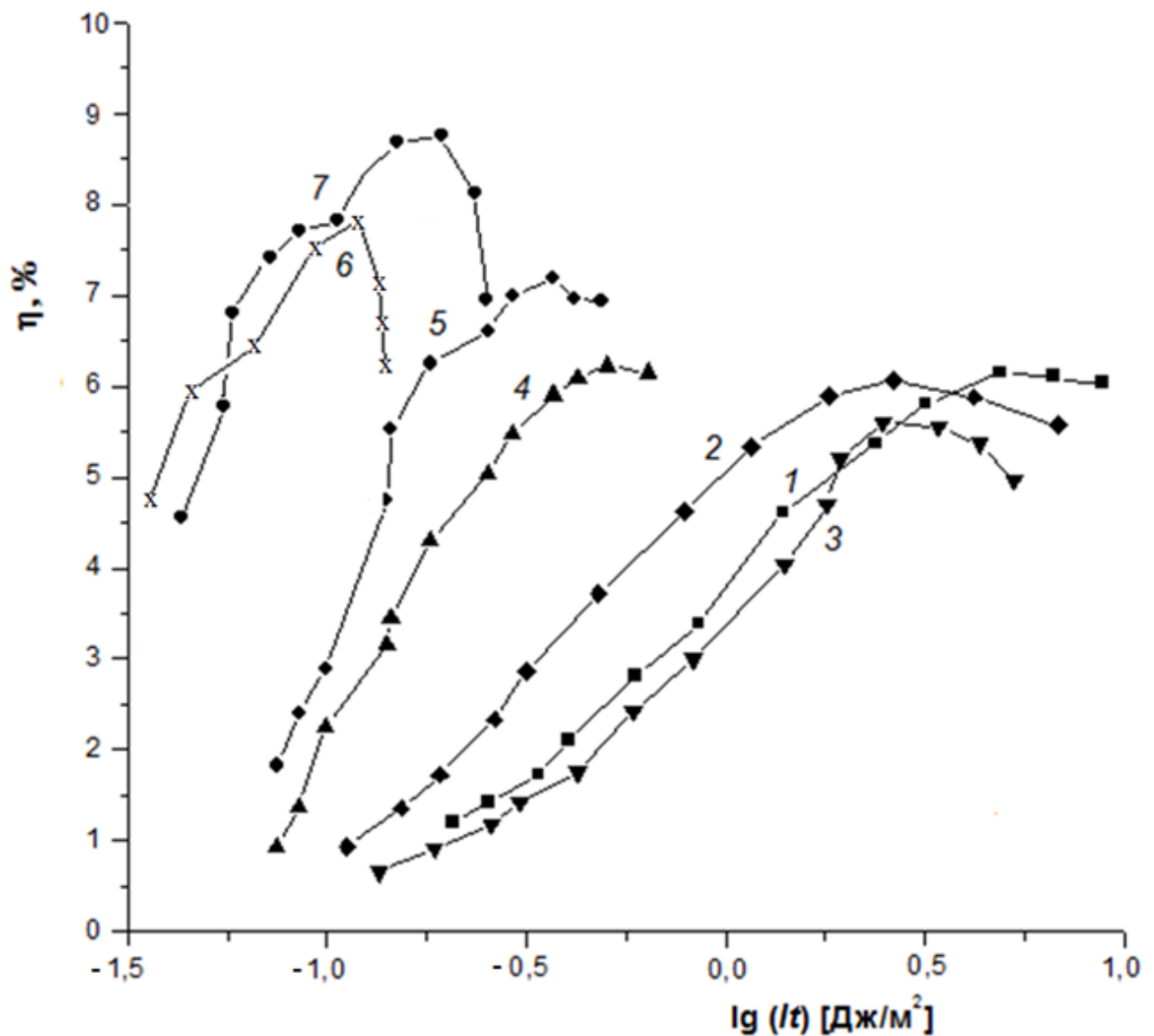


Рисунок 19. Залежність η від енергії експозиції (It) для просторової частоти $\omega = 450 \text{ мм}^{-1}$ та $\lambda = 650 \text{ нм}$ в ГРС на основі плівок ГКБЕ + Хлораніл (1), ГКБЕ + Броманіл (2), ГКБЕ + ТНФ (3), ГКБЕ + СВПЗ 2 (4), ГКБЕ + СВПЗ 3 (5), ГКБЕ + СВПЗ 1 (6) та ГКБЕ + СВПЗ 4 (7).

В таблиці 1 наведено експериментально визначені параметри передаточних характеристик створених ФПК, а також величини відповідних циклічностей в умовах ФТП-експерименту.

Таблиця 1. Передаточні характеристики та результати вимірів циклічності досліджуваних ФПК-ГРС ($\lambda = 650 \text{ нм}$, $I = (I_1 + I_2) = 10^2 \text{ Вт/м}^2$).

ФПК	Просторова Частота ϖ мм ⁻¹	$\eta_{\text{макс}}$, %	Циклічність
ГКБЕ + 3% ТНФ	200	1.0	
	600	3.1	750
	1000	2.1	
ГКБЕ + 3% Броманілу	200	2.2	
	600	3.3	640
	1000	2.7	
ГКБЕ+3% Хлоранілу	200	2.4	
	600	3.9	490
	1000	3.6	
ГКБЕ+3% СВПЗ 1	200	7,3	
	600	5,1	950
	1000	2,3	
ГКБЕ+3% СВПЗ 2	200	6,9	
	600	4,7	820
	1000	3.7	
ГКБЕ+3% СВПЗ 3	200	5.4	
	600	4,1	790
	1000	3,9	
ГКБЕ + 3% СВПЗ 4	200	9,7	
	600	10,1	830
	1000	5,8	

В таблиці 2 та на рис. 20 (для випадку ФПК з добавками хлоранілу) наведено результати вимірювання величин концентрації Q нерівноважного електричного заряду, що виникає в об'ємі деяких з досліджених ФПК після попереднього опромінення світлом без застосування зовнішньої електричної напруги для різних довжин хвилі світла опромінення. Відповідні величини визначалися з урахуванням перерахунку на однакову кількість квантів збуджуючого світла, поглинутого кожним ФПК. Методика визначення Q та

залежності Q від часу опромінення t_1 та часу після вимкнення світла t_2 представлена епюрами на рис. 5.

Таблиця 2. Результати вимірювання величин концентрації Q нерівноважного електричного заряду, що виникає в об'ємі відповідних зразків сандвіч-структури деяких з досліджених ФПК після попереднього опромінення світлом без застосування зовнішньої електричної напруги для різних довжин хвилі світла опромінення. (Спектральний розподіл величини малорухливого фотогенерованого заряду $Q_{PHtrap}/Q_{PHtrap}(TNF590nm)$, що накопичується в об'ємі досліджених ФПК в ході передопромінення в умовах відсутності зовнішнього електричного поля, і який обумовлює ефект пам'яті на передопромінення).

ФПК	λ_{irr}	$Q_{PH trap}/Q_{PH trap TNF 590 nm}$
ГКБЕ + 2% ТНФ	590 нм	1.0
	532 нм	3.1
	490 нм	2.2
ГКБЕ + 2 % Броманілу	590 нм	1.7
	532 нм	3.6
	490 нм	2.9
ГКБЕ + 2% СВПЗ 3	590 нм	1.9
	532 нм	2.1
	490 нм	2.3

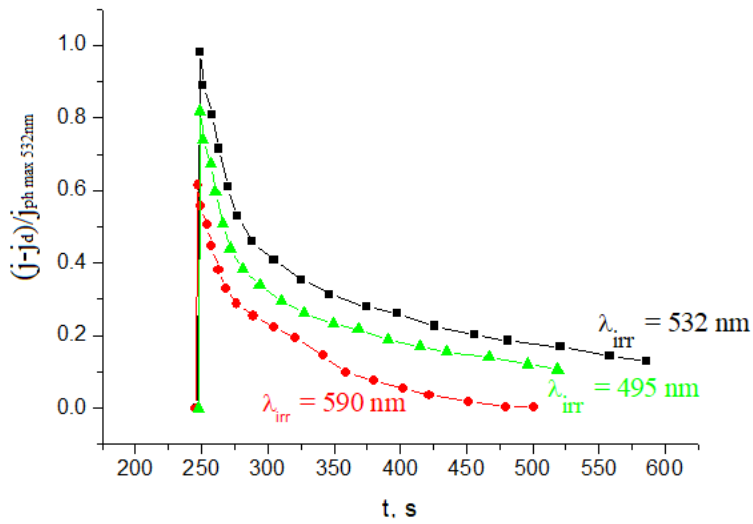


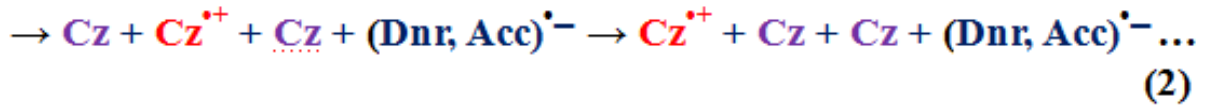
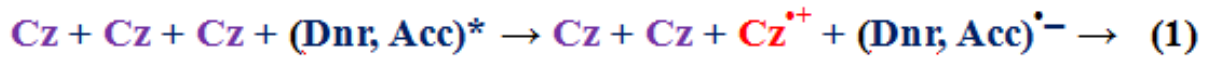
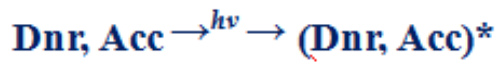
Рисунок 20. Кінетики струму провідності після передпромінення світлом ФПК на основі ГКБЕ + 2% хлоранілу та їх спектральна залежність при $\lambda_{irr} = 532$ нм, $\lambda_{irr} = 495$ нм, $\lambda_{irr} = 590$ нм та $T = 293$ К. Час затримки $t_2=0$. $Q = \int (i_2 - i_1) dt / eSL$

3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

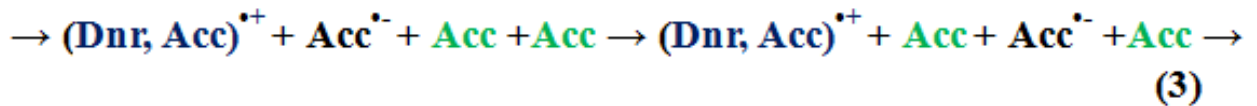
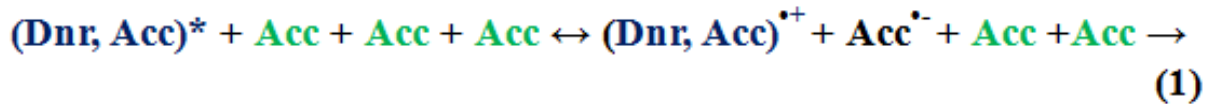
Плівки чистого ГКБЕ прозорі і не проявляють фотопровідності в видимій області світла. Забарвлення відповідних допованих ФПК обумовлено в випадку ФПК, сенсibilізованих електроноакцепторними сполуками (ТНФ, броманіл, хлораніл) «смугами переносу заряду» відповідних комплексів з переносом заряду (КПЗ) утворених між акцептором та карбазолільними ядрами молекул коолігомеру (рис. 17, а), в випадку ФПК сенсibilізованих СВПЗ – довгохвильовими електронними переходами індивідуальних молекул СВПЗ (рис. 17, б).

Добре відомо, що композити створеного типу є фотонапівпровідними, що додатково було підтверджено нами для наших плівкових систем в електрофотографічних дослідженнях (рис. 18). З цих даних випливає, що із зростанням величини спорідненості до електрону (СЕ) акцептору швидкість фото індукованого розряду поверхні відповідного ФПК зростає, тобто фотопровідні властивості даного ФПК посилюються. При цьому відповідні ФПК з СВПЗ 1-3 поведуть себе приблизно на рівні броманілу (для СВПЗ 2-3) та хлоранілу (для СВПЗ 1 – відповідний рівень фотопровідності є і навіть вищим).

Для систем досліджуваного типу можна запропонувати наступну схему процесів фотогенерації носіїв заряду в об'ємі ФПК [30, 31, 32]:



або



(1) – Фотогенерація/рекомбінація гемінальної електрон-діркової пари (ЕДП), (2) та (3) – Дисоціація гемінальної ЕДП.

Тут символами Dnr та Acc позначено відповідно донорні та акцепторні структурні фрагменти КПЗ або СВПЗ відповідно, а символом Cz – карбазолільні ядра коолігомеру.

Оскільки як відомо з літературних даних для більшості карбазолільвмісних полімерних систем, сенсibilізованих дослідженими в роботі акцепторами електрону та СВПЗ, квантовий вихід власне фотогенерації в видимій області спектру безпосередньо від енергії кванту збудження не залежить [32], то наявність значного λ -залежного ефекту зарядової пам'яті на попереднє передопромінення (рис. 20 та таблиця 2) свідчить про помітний внесок процесів локалізації та захоплення на пастки фотогенерованих носіїв заряду в сенсibilізованих акцепторами ФПК.

Як видно з рис. 19, найбільша характеристична ширина діапазону оптимальних для фототермопластичного запису енергій експозиції ($I \cdot t$) досягається для ГРС, сенсibilізованих акцепторними сполуками з максисальними величинами спорідненості до електрону, а також СВПЗ з меншою величиною енергії активації рекомбінації фотогенерованих зарядових пар. Цей факт можна пояснити таким чином, що внаслідок більш сильної локалізації, а також часткового захоплення фотогенерованих носіїв заряду

молекулами акцепторів з великою СЕ порівняно з СВПЗ, в умовах переекспозиції для ФПК, сенсibilізованих СВПЗ (СВПЗ-вмісних) для сенсibilізованих акцепторами ФПК (акцептор-вмісних) умови переекспозиції ще не настають.

З аналізу наведених в таблиці 1 даних можна також зробити наступні висновки якісного характеру: 1) найвища роздільча здатність та характеристична ширина діапазону оптимальних для ФТП-запису просторових частот $\Delta\sigma$ досягається для ГРС, сенсibilізованих акцепторними сполуками з максисальними величинами спорідненості до електрону, а також СВПЗ з більшою величиною потенціалу іонізації донорного фрагменту (відповідно меншою величиною енергії активації рекомбінації фотогенерованих зарядових пар). 2) найбільші величини голографічної чутливості, а також циклічності реалізуються для ГРС, сенсibilізованих СВПЗ з найбільшими величинами енергії активації рекомбінації фотогенерованих ЕДП.

Для їх пояснення зазначимо таке: Як відомо з літературних джерел, в ФПК на основі ряду карбазолілвмісних олігомерів, зокрема ПЕПК, в ряду СВПЗ 1 – СВПЗ 2 – СВПЗ 3 закономірно зростає потенціал іонізації [32], гіпсохромно зсувається максимум оптичного поглинання, збільшується енергія активації фогенерації $W_{орн}$ та зменшується квантовий вихід фото генерації вільних носіїв заряду. Величини енергій активації фотогенерації $W_{орн}$ та відповідних радіусів термалізації r_0 в плівках багатьох карбазолілвмісних олігомерів, наприклад таких як оліго-N-епоксипропілкарбазол (ПЕПК), сенсibilізованих СВПЗ 1, СВПЗ 2 та СВПЗ 3 складають відповідно 0.41 еВ та 12.4 А, 0.45 еВ та 10 А, 0.52 еВ та 8.3 А, причому $W_{орн}$, а отже і r_0 , не залежить від T, E та довжини хвилі світла збудження фотогенерації в області поглинання зазначених СВПЗ. Однак, при переході від СВПЗ 1 до СВПЗ 2 та СВПЗ 3 в плівках ПЕПК величина квантового виходу фотогенерації вільних носіїв заряду хоча і корелює зі зміною $W_{орн}$ та r_0 , але зменшується в більшій мірі, ніж це слід було б очікувати з відповідних виразів для температурної та електропольової залежностей рухливостей при постійному значенні квантового виходу

утворення ЕДП Φ_0 , а в фотогенованих ЕДП зменшується частка довгоживучих и в більшій мірі спроможних до дисоціації триплетних пар зарядов порівняно з часткою короткоживучих до рекомбінації синглетних пар зарядів. Таким чином, закономірні зміни хімічної будови молекул, відповідних за поглинання світла та приймаючих участь в фотогенерації зарядів, призводять до відповідних змін квантового виходу утворення ЕДП та вільних носіїв заряду. Тому більш детально зупинемося на особливостях утворення ЕДП.

В карбазолілвмісних ФПК, наприклад на основі ПЕПК з 1-5 мас.% СВПЗ 1-3 після фотогенерації ЕДП рекомбінація носіїв зарядів шляхом переходу дірки, локалізованої на карбазолільному фрагменті олігомеру, на донорну частину аніон-радикалу СВПЗ ускладнена из-за додатнього потенційного бар'єру [32], пропорційного різниці потенціалів іонізації СВПЗ та карбазолу. При заміні СВПЗ 1 на СВПЗ 2 та СВПЗ 3 енергія активації цього переходу, оцінена за часом життя ЕДП одразу після їх фотогенерації, складає відповідно 0.38, 0.33 та 0.2 еВ [32]. Причому, в області температур, при яких можлива дифузія носіїв заряду по молекулах з відповідної зони транспорту, рухлива дірка з ЕДП може пересуватися по сусіднім карбазолільним фрагментам ПЕПК навколо та в напрямку від центру рекомбінації, в якому залишився менш рухливий електрон. В результаті цього початкове δ -подібне за відстанями між діркою та електроном просторове розподілення ЕДП змінюється в бік збільшення відстані між зарядами. На рис. 21 представлені результати розрахунків [32] розподілення концентрації (n) ЕДП за відстанями (r) між зарядами в парі для різних моментів часу t після припинення опромінення плівок ПЕПК з СВПЗ1.

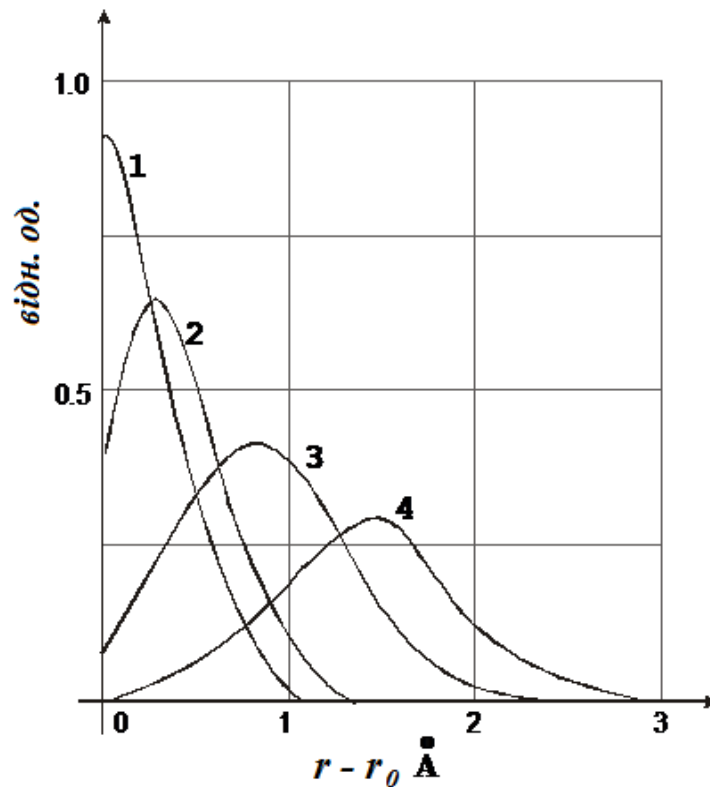


Рис. 21. Результати чисельного моделювання розподілення концентрації ЕДП за відстанями між зарядами для $T=240$ К та різних моментів часу після припинення опромінення плівок ГКБЕ з СВПЗ 1: 0.05 с (крива 1), 2 с (2), 10 с (3), 15 с (4). Відстань r між зарядами в ЕДП відраховували від її початкової величини $r_0=12$ Å.

Зазначені розрахунки були проведені на базі результатів електрофізичних вимірювань концентрації носіїв заряду, а також досліджень методами термостимульованої люмінесценції після дисоціації ЕДП та вимірювання фотоіндукованого сигналу ЕПР катіон-радикалів Cz^+ , що залишилися на момент часу t після припинення опромінення.

Слід відзначити також, що ймовірність дисоціації ЕДП зростає не тільки при збільшенні часу життя ЕДП, але й при зростанні величини константи швидкості її дисоціації k_d . Зазначене досягається при збільшенні E і T відповідності з характером температурної та електропольової залежностей величин струмів фотопровідності в розповсюджених органічних молекулярних аморфних напівпровідниках, а також шляхом збільшення концентрацій донорних та акцепторних фрагментів в ФПК з сильною делокалізацією

відповідних граничних молекулярних орбіталей. Ефект тут полягає не тільки в тому, що за таких умов полегшуються міжмолекулярні електронні переходи, але й в тому, що, по-перше, з центра фотогенерації, який є одночасно і центром рекомбінації, уходять носії заряду обох знаків і ймовірність їх гемінальної рекомбінації різко знижується, а, по-друге, з ростом делокалізації електричних зарядів в ЕДП зменшується енергія електростатичної взаємодії між ними і, як наслідок, зменшується $W_{\text{орн}}$ [32].

Також при інтерпретації даних таблиці 1, слід врахувати, що значний вплив на контрастність утвореного прихованого електростатичного зображення в умовах ФТП-експерименту може здійснювати поперечний дифузний дрейф носіїв заряду з освітленої частини напівпровідника в неосвітлену зону.

З урахуванням всього вищезазначеного наведені в таблиці 1 дані можна інтерпретувати наступним чином: В ряду ФПК відповідно з СВПЗ 3, СВПЗ 2, СВПЗ 1 – при фотогенерації зростає квантовий вихід фотогенерації нерівноважних носіїв заряду (тобто за інших рівних умов - кількість генерованих при опроміненні носіїв заряду) та падає ефективність рекомбінації фотогенерованих ЕДП, останнє призводить до зростання в данному ряду ФПК кількості рухливих довгоживучих нерівноважних носіїв заряду. Це з одного боку призведе до зростання загального рівня фотопровідності системи і, відповідно, величини голографічної чутливості відповідних ГРС, а з іншого – до погіршення роздільної здатності відповідних ФТП-ГРС, оскільки для високих просторових частот запису в умовах ФТП-експерименту внаслідок накопичення в ФПК носіїв заряду описаного типу і можливості суттєвого внеску поперечного дифузного дрейфу цих носіїв заряду з освітленої частини напівпровідника в неосвітлену зону, що, в свою чергу, призведе до погіршення контрастності утвореного прихованого електростатичного зображення. В випадку ж ГРС, сенсibiliзованих акцепторами електрону, зростання величини спорідненості до електрону акцептора буде призводити до посилення локалізації та захоплення акцепторними фрагментами утворених в ФПК КПЗ фотогенерованих носіїв заряду, а це, в свою чергу, призведе навпаки – до

зростання роздільної здатності відповідних ГРС, але з іншого боку і до накопичення в об'ємі зазначених ФПК помітного малорухливого просторового заряду, який, як буде видно з подальшого, може негативно впливати на циклічність зазначених фототермопластичних матеріалів (див. наступний абзац – аналіз циклічності ФПК).

Нарешті, залежність величини циклічності відповідних ФПК від природи сенсibilізатора, яку демонструє таблиця 1 можна пояснити з огляду на наступне.

Аналіз численних експериментальних даних з дослідження електроіндукованої деградації діелектричних плівкових полімерних систем різних класів (а наші ФПК в умовах відсутності світлового опромінення теж наближуються до діелектриків) дає підстави зробити висновок, що процес, який контролює темп наближення полімерів до пробивного стану, складається з елементарних актів, в яких відбувається стрибкове переміщення електронів у напрямку дії електричного поля з подоланням у кожному акті потенційного бар'єру, що знижується полем [33]. Подолання бар'єру електроном при підвищених температурах може відбуватися, зокрема, надбар'єрним переходом, а при низьких температурах – підбар'єрним (тунельним) переходом.

Вихідна (без поля) висота бар'єру для різних полімерів має величину порядку порядку 1-1.5 еВ. При цьому елементарний акт з висотою бар'єру $U_0 = 1.0-1.5$ еВ можна трактувати як викид електрона з пастки, або як перекид електрону з однієї пастки в сусідню при підвищених температурах, або тунельний перехід електрону з однієї пастки в сусідню за помірних або низьких температур [33].

При накладанні електричного поля інжектвані заряди починають стрибковий (з пастки в пастку), покроковий (з кроком ~ 1 нм) дрейф (в випадку електронів) з «катода» у бік «анода» (в нашому випадку – зарядженої поверхні ФПК). Як наслідок, утворюється і накопичується хмара від'ємного заряду, яка рухається до «анода». Подальша еволюція зарядового стану полімеру в міжелектродному просторі включає в себе послідовне формування та

подальший рух позитивного об'ємного заряду поблизу «аноду»; виникнення автоколивального режиму еволюції об'ємних зарядів, обумовленого позитивним зворотним зв'язком між зарядами та полями у електродів; і, нарешті, різке зростання струму, що призводить до пробією полімеру. При такій послідовності подій підготовки полімеру до пробією, основний час займає найповільніший процес формування негативного об'ємного заряду при стрибковому дрейфі електронів в напрямку електричного поля.

Висновок про направлений, зокрема, стрибковий транспорт електронів, як про процес, що контролює підготовку полімеру до пробією, підтверджується експериментальними даними по можливості регенерування вихідного стану полімеру, шляхом накладання на досліджуваний зразок полімеру електричного поля протилежної полярності (протиполя) після утримування полімерного зразка в полі з початковою полярністю [33]. Протиполе призводить до транспорту електронів у зворотному напрямку і тим самим веде до «розсмоктування» об'ємного заряду, що сформувався в полі початкової полярності. Це призводить навіть до того, що електрична довговічність полімеру в протиполі (після дії початкового поля) виявляється більш високою, ніж у безперервно діючому полі [33].

Тому з урахуванням попереднього стає зрозумілим, що для ГРС, сенсibilізованих акцепторами електрону, зростання електроакцепторності відповідного акцептора буде призводити до посилення локалізації та захоплення акцепторними фрагментами утворених в ФПК КПЗ фотогенерованих носіїв заряду, а це, в свою чергу, призведе до накопичення в об'ємі ФПК помітного малорухливого просторового заряду, який, як впливає з вищезазначеного може негативно впливати на циклічність зазначених фототермопластиків в умовах ФТП-експерименту, внаслідок інтенсифікації сумісних термо- та електроіндукованих деградаційних процесів в ГРС. В ГРС сенсibilізованих СВПЗ зазначені де градаційні процеси будуть робити значно менший внесок, не дивлячись навіть на можливість фотогенерації в таких ГРС також значного об'ємного заряду, але вже рухливого, оскільки останній

внаслідок підвищеної рухливості окремих носіїв заряду здатний до швидкої релаксації в ГРС, зокрема, в умовах зарядки поверхні плівки в умовах подальшого запису в ГРС наступних ФТП-голограм.

4. ВИСНОВКИ

- Досліджено фотопровідні олігомерні ГРС на основі фотопровідного коолігомеру ГКБЕ, сенсibilізованого рядом акцепторів електрону: ТНФ, броманілу та хлоранілу, а також сполуками з внутрішньомолекулярним переносом заряду (СВПЗ) та досліджено їх фотопровідні та інформаційні властивості;
- Показано, що абсолютні досягнуті в роботі величини голографічної чутливості, а також циклічності є найбільшими для ГРС, сенсibilізованих СВПЗ з найбільшими величинами енергії активації рекомбінації фотогенерованих ЕДП;
- Показано, що найвища роздільча здатність, а також характеристична ширина діапазону оптимальних для фототермопластичного голографічного запису робочих просторових частот $\Delta\sigma$ та енергій експозиції ($I \cdot t$) досягається для ГРС, сенсibilізованих акцепторними сполуками з максисальними величинами спорідненості до електрону, а також СВПЗ з меншою величиною енергії активації рекомбінації фотогенерованих зарядових пар.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Huang C., Wang N., Li Y., Li C, Li J., Liu H., Zhu D. A new class of conjugated polymers having porphyrin, poly(p-phenylenevinylene), and fullerene units for efficient electron transfer // *Macromolecules*.- 2006.- V.39.- P.5319.
2. Sariciftci S., Braun D., Zhang C., Srdanov V.I., Heeger A.J., Stucky G., Wudl F. Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells // *Appl. Phys. Lett.*- 1993.- V.62.- P. 585.
3. Shi Q., Hou Y., Li Y., Feng Z., Liu X. Wavelength dependence of transient photovoltage polarity // *Phys. Lett. A*.- 2008.- V.372.- P.5853.
4. Lin Y.-Y., Chen C.-W., Chu T.-H., Su W.-F., Lin C.-C., Ku C.H., Wu J.- J., Chen C.-H. Nanostructured metal oxide/conjugated polymer hybrid solar cells by low temperature solution processes // *J. Mater. Chem.*- 2007.- V.17.- P.4571.
5. Alet P.-J., Palacin S., Roca P., Cabarrocas I., Kalache B., Firon M., Bettignies R. Hybrid solar cells based on thin-film silicon and P3HT – A first step towards nano-structured devices // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*- 2006.- V.36, N 3.- P.231.
6. Kalita G., Adhikari S., Aryal H.R., Afre R., Soga T., Sharon M., Wakita K., Umeno M. Silicon nanowire/polymer hybrid solar cell incorporating carbon nanotube // *J. Phys. D: Appl. Phys.*- 2009.- V.42.- P.115104.
7. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Skryshevsky V.A., Studzinsky S.L., Mokhrinskaya E.V. Photoconductivity of Polymeric Composites Doped with Porous Silicon Nanoparticles and Additions of Ionic Polymethine Dyes of Different Types // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*- 2011.- V.536.- P.93/ [325].
8. Danovich D., Apeloig Y., Shaik S. A reliable and inexpensive method for calculating ionization potentials and electron affinities of radicals and molecules // *J. Chem. Soc.*- 1993.- N3.- C.321.
9. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Photoreceptors for xerography. N. Y.: Marcel Dekker, 1998.
10. Davidenko N., Davidenko I., Ishchenko A., Kulinich A., Pavlov V., Studzinsky S., Chuprina N. Reversible holographic recording media based on polymeric

composites and their use in energy-saving technologies // Appl. Opt.- 2012.- V.51.- P.C48.

11. Davidenko N.A., Getmanchuk Yu.P., Mokrinskaya E.V., Kunitskaya L.R., Davidenko I.I., Pavlov V.A., Studzinsky S.L., Chuprina N.G. Information media based on electron donor oligomers with different structures // Appl. Opt.- 2014.- V.53.- P.B242.

12. Heeger A.J. Bulk heterojunction solar gells: understanding the mechanism of operation // Adv. Mater.- 2014.- T.26, N1.- P.10.

13. Chirita A. Real-time scaling of micro-objects by multiplexed holographic recording on photo-thermoplastic structure // Journal of Modern Optics.- 2010.- V.57.- P.854.

14. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Ishchenko A.A., Korotchenkov O.A., Mokrinskaya E. V., Podolian A.O., Studzinsky S.L., Tonkopieva L.S., Pavlov V.A., Kunitskaya L.R., Chuprina N.G., Grabchuk G.P. Donor Oligomer Based Film Heterostructures Doped with Squarilium Organic Dye and their Photoelectric Properties // Mol. Cryst. Liq. Cryst.- 2014.- V.589.- P.147.

15. Nonnenmacher M., O'Boyle M.P., Wickramasinghe H.K. Kelvin probe force microscopy // Appl. Phys. Lett.- 1991.- V.58, N25.- P.2921.

16. Schaffet R.M. Electrophotography // N.Y., Wiley, 1981.

17. Chirita A., Galstean T., Caraman M., Korshak O., Prilepov V., Andries I. Photo-thermo-plastic media based on chalcogenide glassy semiconductors for real-time holography // J. Optoelectronics and Advanced Materials.- 2013.- V.7, N3-4.- P.293.

18. Collier R.J., Burckhart C.B., Lin L.H. Optical holography // N. Y. And London, Academic Press, 1973.

19. Davidenko N.A., Ishchenko A.A. Spin conversion and electric field effect on photoluminescence in amorphous molecular semiconductors doped with ionic dyes // Chem. Phys.- 1999.- V.247.- P.237.

20. Dimitrijevic N.M., Savic D., Micic O.J., Nozik A.J. Interfacial electron transfer equilibria and flat-band potentials of Fe₂O₃ and TiO₂ colloids studied by pulse radiolysis // *J. Phys. Chem.*- 1984.- V.88, N 19.- P. 4278.
21. Keown N., Chambrier I., Cook M. Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkyl- and 1,4,8,11,15,18-hexa-alkyl-22,25 bis(carboxypropyl)phthalocyanines // *J. Chem. Soc., Perkin Trans I.*- 1990.- P.1169.
22. Ibraev N.Kh., Ishchenko A.A., Karamysheva R.Kh., Mushkalo I.L. Influence of interaction of chromophores, linked by the unconjugated chain, on the luminescence properties of biscyanine dyes // *J. Luminescence.*- 2000.- V.90, N3/4.- P.81.
23. Ishchenko A.A., Mushkalo I.L., Derevyanko N.A., Zakhidov U., Khidirova T.S., Nizamov N.. Association of bis-cyanine dyes with rigidly connected chromophores in solvents of various polarity // *J. Inf. Rec. Mater.*- 1989.- V.17, N1.- P.39.
24. Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G. Spin-dependent effects in charge carrier photogeneration in amorphous molecular semiconductor with charge transfer-complex centers // *J. Chem. Phys.*- 1997.- V.106, N15.- P.6507.
25. Al-Kadhimi A.J., Davidenko N.A., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Kuvshinsky N.G., Pavlov V.A. Electric and Photophysical Properties of Holographic and Electroluminescent Mediums Based on Amorphous Molecular Semiconductors // *Semiconductor Physics. Quantum Electronics & Optoelectronics.*- 2002.- V.5, N3.- P.303.
26. Gill W.D. Drift mobility of amorphous trinitrofluorenone and poly-(Nvinilkarbazole) // *J. Appl. Phys.*- 1972.- V.43, N12,- P.5033.
27. Mysyk D.D., Perepichka I.F., Perepichka D.F., Bryce M.R., Popov A.F., Goldenberg L.M., Moore A.J. Electron accepters of the fluorene series. 9. Derivatives of 9-(1,2-dithiol-3-ylidene)-, 9-(1,3-dithiol-2-ylidene)-, and 9-(1,3-selenathiol-2-ylidene)fluorenes: Synthesis, intramolecular charge transfer, and redox properties // *J. Org. Chem.* 1999.- V.64, №19.- P.6937.

28. Viotti M.R., Albertazzi A. Compact sensor combining digital speckle pattern interferometry and the hole-drilling technique to measure nonuniform residual stress fields // *Opt. Eng.*- 2013.- V.52, N10.- P.101905.
29. Duffy D. Moire Gauging of In-plane Displacement Using Double Aperture Imaging // *Appl. Opt.*- 1972.- V.11. № 8.- P.1778.
30. Davidenko I.I., Davidenko N.A., Chuprina N.G., Pavlov V.A., Mokrinskaya E.V. Photoconducting polymeric nanocomposites and their applications in holographic interferometry. In book: *Handbook of nanomaterials for manufacturing applications*. Chaudhery Mustansar Hussain (Editor) // Elsevier, 2020. Chapter 16, p.345-417. (ISBN: 978-0-12-821381-0).
31. Davidenko I., Davidenko N. *Photosensitive Polymeric Composites for Information Technologies*. Cambridge Scholars Publishing, London: NE6 2PA, UK, 2019, 298 p. (ISBN: 1-5275-3611-4, ISBN13: 978-1-5275-3611-1).
32. Davidenko N.A. and Ishchenko A.A. Structure and photoelectric characteristics of functional polymers and of compositions based on them. *Theoretical and Experimental Chemistry*, Vol. 38, No. 2, 2002, pp. 88-108.
33. Slutsker A.I., Gilyarov V.L., Polikarpov Yu.I., Karov D.D. Mechanism of elementary events in the kinetics of electric failure of polymers. *Polymer Science, Ser. A*, 2007, Vol. 49, No. 10, pp. 1099–1106.