

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

Гультяєва Андрія Анатолійовича

**Нові електрохромні барвник-вмісні полімерні композиції для
застосувань електрооптики та реєстрації оптичної інформації**

на здобуття освітнього ступеня «Магістр»

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

Створено нові електрохромні фотопровідні плівкові олігомерні композиції, на основі карбазолілвмісного коолігомеру, сенсibilізованого барвниками сквараїнового та мероціанінового типу. Досліджено їх спектральні, електрохромні, фотоелектрофізичні та інформаційні властивості. Показано, що всі досліджувані плівкові композиції проявляють електрохромні і фотовольтаїчні властивості, фотопровідність і фотодіелектричний ефект. Обговорюються можливі механізми виявлених ефектів. Запропоновано феноменологічну модель внутрішнього фотоефекту та фотопровідності досліджуваних композицій.

Ключові слова: олігомерні композиції, сквараїнові та мероціанінові барвники, фотопровідність, електрохромізм.

The topic: "New electrochromic dye-containing polymer compositions for application in electro-optics and optical information recording "

Summary

The novel photochromic photoconductive oligomeric film compositions based on carbazolyl-containing cooligomer sensitized by organic squaraine and merocyanine type dyes have been prepared. Their spectral, electrochromic, photoelectrophysical and information properties have been investigated. It was shown, that all studied composite films exhibit electrochromic and photovoltaic properties, photoconductivity and photodielectric effect. The possible electrochromic, photovoltaic and photodielectric effect mechanisms are discussed. The phenomenological model for internal photoeffect and photoconductivity in investigated compositions was proposed.

Key words: oligomeric compositions, squaraine and merocyanine dyes, photoconductivity, electrochromism

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

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	7
1.1 Електрооптичні ефекти.....	7
1.1.1 Електрохромний ефект. Визначення. Основні поняття.....	7
1.1.2 Механізми електрохромізму поляризаційної природи.....	8
1.1.3 Механізми електрохромного ефекту хімічної природи.....	11
1.2 Класифікація електрохромних речовин.....	12
1.2.1 Типи електрохромних матеріалів.....	12
1.2.2 Оксиди перехідних металів.....	13
1.2.3 Розчинні органічні сполуки.....	15
1.2.4 Електропровідні полімери.....	17
1.2.5 Складні координаційні сполуки.....	19
1.3 Механізми фотогенерації.....	20
1.4 Вплив хімічної будови матеріалів на фотогенерацію та фізико-оптичні параметри.....	26
1.4.1 Вплив форми макромолекул на фотогенерацію та фізико-оптичні параметри.....	26
1.4.2 Вплив молекулярної маси макромолекул та замісників у їхній структурі на фотогенерацію та фізико-оптичні параметри.....	29
1.5 Фоторефрактивний ефект.....	32
1.6 Фотодифузійний ефект.....	33
1.7 Методи записування голограм.....	34
1.7.1 Голографія. Принцип роботи. Ключові особливості. Види використовуваних джерел випромінювання.....	34
1.7.2 Схеми запису голограм.....	35
1.7.3 Реєструючі середовища.....	36
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	39
2.1. Об'єкти дослідження та обладнання.....	39
2.1.1 Об'єкти дослідження.....	39
2.1.2 Обладнання.....	42
2.2. Методи та методики	42

2.2.1	Методики виготовлення плівок складу барвник-полімер на поверхні скелець з ІТО.....	42
2.2.2	Вимірювання спектрів оптичного поглинання.....	44
2.2.3	Вимірювання в електрофотографічному режимі.....	44
2.2.4	Метод запису голограми фототермопластичним способом (ФТП).....	44
2.2.5	Методика записування амплітудних голограм плоского хвильового фронту методом «фотовипалювання».....	47
2.2.6	Методика досліджень фотовольтаїчних властивостей ФПК.....	48
2.2.7	Методика проведення фотодіелектричних досліджень.....	49
2.2.8	Методика досліджень електрохромних властивостей.....	50
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ.....		51
3.1	Результати вимірювань спектрів оптичного поглинання.....	51
3.2	Результати дослідження електрохромних властивостей створених ФПК.....	51
3.3	Результати вимірювань струмів електро- та фотопровідності в електрофотографічному режимі.....	54
3.4	Результати досліджень фотовольтаїчних властивостей ФПК	57
3.5	Результати проведення фотодіелектричних досліджень.....	57
3.6	Результати дослідження інформаційних властивостей ФТП-голограм.....	59
ВИСНОВКИ.....		62
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....		63

Умовні скорочення:

ГКБЕ – кополімер гліцидилкарбазолу з бутилгліцидиловий етером;

ППК – полімерно-плівкова композиція;

PEDOT-полі-(3,4-етилendioкситіофен);

ЕП- електричне поле;

СТ- charge transition (перенесення заряду);

СР- charge pair (перенесення пари);

КПЗ – комплекс з перенесенням заряду;

ЕДП – електронно-діркова пара;

ФПК – фотополімерний комплекс;

ІТО – суміш оксидів $\text{Sn}_2\text{O}_3:\text{In}_2\text{O}_3$;

ФТП- фототермопластичний (спосіб запису голограм)

РС – реєстраційне середовище;

ПХФ- плоскохвильовий фронт.

ВСТУП

В сучасному світі неможливо переоцінити значення інформації та інформаційних операцій – створення, відправлення, отримання, обробки, зберігання тощо. На сьогодні досить активно розробляються все нові і нові інформаційні технології та засоби реєстрації і передавання інформації, що сильно підштовхується новими викликами і завданнями, спричиненими бурхливим розвитком людської цивілізації. В майбутньому, швидше за все, через подальший розвиток науки, технологій, ускладнення суспільно-економічних процесів, освоєння нових куточків Всесвіту та мікросвіту буде зростати необхідність надшвидкого обміну інформацією, правильного управління її великими масивами. А тому засоби обміну, обробки та збереження будуть і надалі удосконалюватися та набувати більш складних форм.

З винайденням лазеру активно почали розвиватися інформаційні технології на основі голографічних методів. Основою таких методів є середовище для запису, на якому можна фіксувати інформацію візуального тип

З розвитком інформаційних технологій практично незамінними стали матеріальні носії інформації, серед яких ключове місце на сьогодні займають полімери. Це забезпечується їхніми такими властивостями як пластичність, електро- та фотопровідність, фото- , магнітна та електрична чутливість та можливість зміни робочих характеристик. Властивості інформаційних середовищ на основі неорганічних сполук залежать як від хімічної структури, так і просторової структури. У свою чергу, властивості середовищ на основі органічних сполук (в тому числі і полімерів) залежать переважно від хімічної структури.

Тому **актуальним завданням** наразі є дослідження фізичних та оптичних властивостей інформаційних середовищ на основі полімерів та інших органічних сполук, простежити залежність їхніх фізико-оптичних властивостей та ефективності реєстраційних середовищ від хімічного складу та будови молекул.

Мета роботи: створення та дослідження нових мультифункціональних фоточутливих полімерних голографічних реєструючих середовищ сенсibilізованих поліметиновими барвниками мероціанінового та скварайнового типів з електрохромними властивостями.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Електрооптичні ефекти

1.1.1 Електрохромний ефект. Визначення. Основні поняття

Електрохромний ефект або електрохромізм – явище що полягає у оборотній зміні кольору речовини (виникнення нових смуг світло поглинання) у ході реакції перенесення електронів (окисно-відновні реакції) або поляризації молекул при прикладанні електричного потенціалу [1]. Окисно-відновні реакції можуть ініціюватись під дією електричного поля. Окиснення або відновлення під дією електричного поля призводить до змін оптичної забороненої зони, що відображається у зміні спектру поглинання та у зміні кольору[2].

Коли електрохромний матеріал здатний відображати кілька кольорів, тобто під дією електричного потенціалу матеріал змінює свій спектр поглинання, то такий матеріал називають поліелектрохромним[3]. У більшості випадків подача електричного поля необхідна для підтримки певного стану , пов'язаного з електроокисненням або електровідновленням. Проте є і матеріали, які потребують майже нульового споживання електричного струму за рахунок так званого «ефекту пам'яті»[1].

Розрізняють багато типів електрохромного ефекту спричиненого поляризацією молекул, серед яких найбільше вирізняються та є найбільш вивченими лінійний (ефект Поккельса) та квадратичний (ефект Керра).

Ефект Поккельса проявляється у зміні показників заломлення світла в кристалічних середовищах під дією зовнішнього електричного поля і є пропорційно залежним від напруженості даного поля. Зміна показників заломлення у даному ефекті є лінійною величиною[4,5]. Наслідком такого ефекту є двопроменезаломлення або зміна величини вже існуючого двопроменезаломлення, яке змінюються пропорційно силі прикладеного електричного поля. Ефект Поккельса виникає в несиметричних кристалах , таких як KH_2PO_4 , KD_2PO_4 , LiNbO_3 , бета-барій борат (BBO) і в інших нецентросиметричних середовищах, таких як полімери з електричним полем або скло. Ефект Поккельса було з'ясовано завдяки обширному вивченню електрооптичних властивостей таких матеріалів, як KH_2PO_4 [6] .

Ефект Керра представляє собою виникнення двопроменезаломлення в оптично ізотропних речовинах (кристалах з центром симетрії, рідинах, газах, склі) під впливом зовнішнього електричного поля. В таких середовищах за даних умов виникає анізотропія і середовище набуває структури одноосного кристалу, напрямок оптичної осі в якому збігається з напрямком

електричного поля[7]. Зміна характеристик ефекту відбувається нелінійно. Різниця в показниках заломлення, Δn , визначається як

$$\Delta n = \lambda K E^2,$$

де λ — довжина хвилі світла, K — постійна Керра, E — напруженість електричного поля. Ця різниця в показниках заломлення змушує матеріал діяти як хвилева пластина, коли світло падає на нього в напрямку, перпендикулярному до електричного поля. Якщо матеріал помістити між двома «схрещеними» (перпендикулярними) лінійними поляризаторами, світло не пропускатиметься, коли електричне поле вимкнено, тоді як майже все світло пропускатиметься за деякого оптимального значення електричного поля. Вищі значення постійної Керра дозволяють досягти повної передачі з меншим прикладеним електричним полем. У середовищах, які не мають симетрії інверсії, ефект Керра зазвичай маскується значно сильнішим ефектом Покельса. Проте ефект Керра все ще присутній, і в багатьох випадках його можна виявити незалежно від ефекту Покельса[8].

1.1.2 Механізми електрохромізму поляризаційної природи

При прикладанні сильного електричного поля ($\sim 10^4$ в/см) можна створити значну орієнтаційну поляризацію дипольних молекул, що було припущено, а потім і перевірено Куном і співр. у 1939 р. Між напрямками моменту переходу (поодинокий вектор \bar{m}) та дипольного моменту основного стану молекули існує жорсткий кут, тому іноді за деяких умов одночасно з орієнтаційною поляризацією моментів $\bar{\mu g}$ виникає анізотропія розподілу моментів переходу, що може спостерігатися за допомогою спеціальної апаратури, а разом з нею дихроїзм досліджуваного розчину. Оптична густина, виміряна за допомогою світлового променя, спрямованого паралельно вектору напруженості поля \bar{F} відрізняється від оптичної густини, що вимірювалася перпендикулярно.

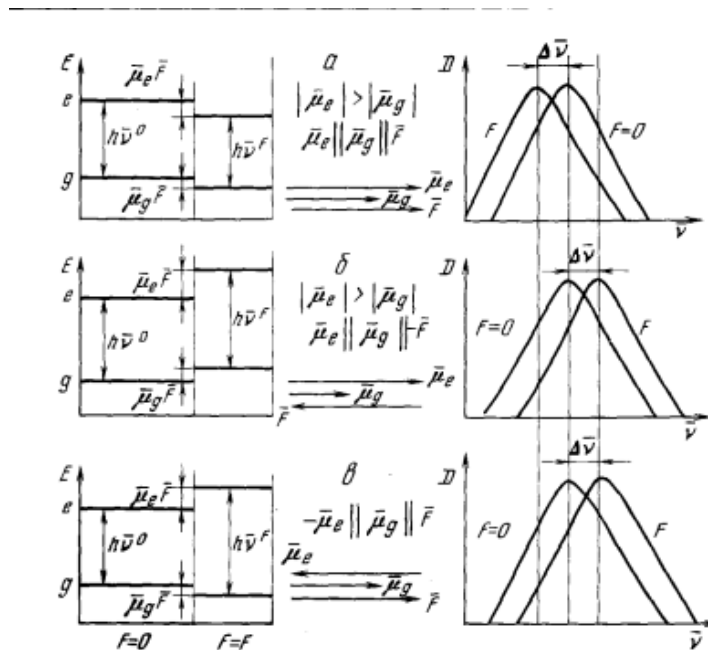


Рис. 1.1 Вплив взаємної орієнтації векторів $\bar{\mu}_g$; $\bar{\mu}_e$ і \bar{F} на напрям зсуву смуги поглинання в полі: а - червоний, б і в - фіолетовий зсуви

При цьому, окрім орієнтаційної поляризації було виявлено і ефекти, спричинені штарківськими зміщеннями енергетичних рівнів основного та збудженого станів молекули. Зміщення рівнів визначається взаємодією молекули, що має дипольні моменти $\bar{\mu}_g$ і $\bar{\mu}_e$ та тензорами поляризованості $\bar{\alpha}_g$ і $\bar{\alpha}_e$ із зовнішнім полем (індекси g і e відносяться до основного та збудженого станів відповідно).

Зсув смуги поглинання на полі визначається зміщенням електронних рівнів g і e. На рис. 1 як ілюстрація показано, як впливає (без врахування впливу поляризованості) взаємне розташування векторів $\bar{\mu}_g$, $\bar{\mu}_e$ і \bar{F} на величину та напрямок спектрального зсуву смуг (який для наочності сильно перебільшений).

Величину зсуву смуги поглинання в полі на підставі сказаного можна розрахувати за формулою:

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}^0 - \bar{\nu}^F = - \frac{\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g}{hc} \bar{F} - \frac{1}{2hc} (\alpha_e - \alpha_g) \bar{F}^2$$

де $\bar{\nu}^0$ і $\bar{\nu}^F$ - хвильові числа електронного переходу без поля та в полі відповідно, h - постійна Планка, c - Швидкість світла. Позначивши $\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g = \Delta\bar{\mu}$ і $\alpha_e - \alpha_g = \Delta\alpha$, отримаємо:

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{\Delta\bar{\mu}\bar{F}}{hc} + \frac{\Delta\alpha\bar{F}^2}{2hc}$$

У практично гранично допустимих полях (10^5 в/см) зсув смуг за оптимальних умов становить частки ангстрема. Безпосереднє вимірювання таких малих значень зрушень широких спектральних смуг є складним завданням, тому замість визначення величин зсувів знаходять спричинене дією поля збільшення світлового потоку при фіксованому хвильовому числі. Відповідно до рівняння(1) в електричному полі при хвильовому числі $\bar{\nu}$ спостерігатимуться такі переходи, які без ЕП спостерігаються при хвильовому числі $\bar{\nu} - \Delta\bar{\nu}$. Як правило, до зразків прикладають низькочастотне змінне електричне поле та вимірюють тільки модульовану частину світлового потоку, зумовлену лише одним електрохромізмом.

Поглинання світла однією молекулою без поля рівне :

$$\pi(\bar{\nu}) = 3 |\bar{e}\bar{m}|^2 \varepsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu},$$

де \bar{e} - одиничний вектор, взятий у напрямку електричного вектора світлової хвилі; $\varepsilon(\bar{\nu})$ - функція, що описує форму смуги поглинання. Оскільки зміщення рівнів g і e в ЕП набагато менше відстані між ними, для дослідження дії поля можна скористатися методом збурень:

$$\pi(\bar{\nu}^F) = \pi(\bar{\nu}^0) + \frac{d\pi(\bar{\nu}^0)}{d\bar{\nu}} \Delta\bar{\nu} + \frac{1}{2} \frac{d^2\pi(\bar{\nu}^0)}{d\bar{\nu}^2} \Delta\bar{\nu}^2 + \dots$$

Підставивши в це рівняння $\Delta\bar{\nu}$ з (1), отримаємо:

$$\begin{aligned} \pi(\bar{\nu}^F) = \pi(\bar{\nu}^0) + \frac{d\pi(\bar{\nu}^0)}{d\bar{\nu}} \left(\frac{\Delta\bar{\mu}\bar{F}}{hc} + \frac{\Delta\alpha\bar{F}^2}{2hc} \right) + \\ + \frac{1}{2} \frac{d^2\pi(\bar{\nu}^0)}{d\bar{\nu}^2} \left(\frac{\Delta\bar{\mu}\bar{F}}{hc} + \frac{\Delta\alpha\bar{F}^2}{2hc} \right)^2 + \dots \end{aligned}$$

Для визначення поглинання світла молекулами необхідно сумувати поглинання світла всіма молекулами, що опинилися на шляху світлового променя. Як видно із рис.1.1 а, б, напрямки спектральних зсувів смуг поглинання протилежні для молекул, дипольні моменти яких $\bar{\mu}\bar{g}$ орієнтовані по полю і проти поля. Завдяки цьому в ізотропному за напрямками $\bar{\mu}\bar{g}$ середовищі, що містить багато молекул, замість спектрального зсуву смуг поглинання в один бік спостерігається лише слабке розширення смуг. Це відповідає положенню електродинаміки у тому, що у ізотропних середовищах не можна спостерігати лінійні по відношенню до поля ефекти. При розрахунку поглинання світла ізотропним розчином лінійні по полю ефекти виключаються внаслідок парності функції косинуса кута α між $\bar{\mu}\bar{g}$ і \bar{F} , і залишаються лише ефекти, величина яких залежить від \bar{F}^2 . Ефектами,

пропорційними вищим ступеням \bar{F} , зважаючи на їх децицію можна знехтувати. Пропорціональні \bar{F}^2 ефекти названі квадратичним електрохромізмом на відміну пропорційного \bar{F} лінійного електрохромізму, природа якого розглянута в розділі V.

При дії зовнішнього поля у розбавлених розчинах полярних молекул у неполярному розчиннику виникає орієнтаційна поляризація, яка розраховується з розподілу Больцмана. В електричному полі середовище стає анізотропним, і заборона спостереження лінійних по полю ефектів знімається.

У остаточному вигляді рівняння Ліптея, який розрахував орієнтаційну поляризацію за розподілом Больцмана має вигляд:

$$K = K_0 + A \frac{1}{\varepsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu}} \frac{d(\varepsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu})}{d\bar{\nu}} + B \frac{1}{\varepsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu}} \frac{d^2(\varepsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu})}{d\bar{\nu}^2},$$

де прийняті такі позначення:

$$K_0 = \frac{1}{10(kT)^2} \mu_g \frac{3 \cos^2 \gamma - 1}{2};$$

$$A = \frac{1}{5kT\hbar c} \left[\mu_g^2 \frac{3 \cos^2 \gamma - 1}{2} - \mu_g \mu_e (\cos \gamma \cdot \cos \delta - \frac{1}{2} \sin \gamma \cdot \sin \delta) \right];$$

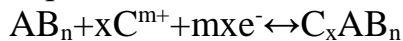
$$B = \frac{1}{10(\hbar c)^2} \left[\mu_g^2 \frac{3 \cos^2 \gamma - 1}{2} - 2\mu_g \mu_e (\cos \gamma \cdot \cos \delta - \frac{1}{2} \sin \gamma \cdot \sin \delta) \right] + \mu_e^2 \frac{3 \cos^2 \delta - 1}{2};$$

$$K = -p_E \left[2,3D \left(\frac{\varepsilon_{DK} + 2}{3} \right)^2 \bar{F}^2 \right]^{-1};$$

$\bar{\nu}$ - хвильове число, см^{-1} ; $\varepsilon(\bar{\nu})$ - коефіцієнт екстинкції; γ - кут між $\vec{\mu}$ і \vec{m} ; δ - кут між $\vec{\mu}_g$ і \vec{m} ; c - швидкість світла; ε_{pk} - діелектричне постійне середовище; D - оптична щільність; p_E - Вимірювана величина - ступінь поляризації світла розчином в електричному полі.

1.1.3 Механізми електрохромного ефекту хімічної природи

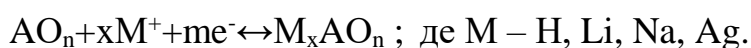
Загальний йон-вмісний механізм електрохромного ефекту у оксидів перехідних металів виглядає за наступною схемою:



де AB_n та $C_x AB_n$ мають різні уявні частини показника заломлення [1,10], m - мале ціле додатне або від'ємне число, $0 < x < 1$.

Електрохромізм з катодним забарвленням проявляється у оксидах з найвищим ступенем окиснення металів WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 .

Механізм забарвлення тонких плівок цих оксидів представляє собою подвійну інжекцію електронів і малих катіонів, що взаємокомпенсують заряд на протилежних поверхнях поділу[10,11]:



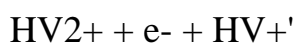
1.2. Класифікація електрохромних речовин

1.2.1. Типи електрохромних матеріалів

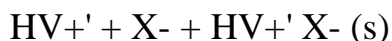
Матеріали вважаються електрохромними, якщо у них редокс-реакції супроводжуються чітко помітними змінами кольору або його інтенсивності. Речовини, які переходять з незабарвленого окисленого стану в забарвлений відновлений стан шляхом електрохімічного відновлення називають катодними електрохімічними сполуками, тоді як ті сполуки, що переходять з незабарвленого відновленого стану в забарвлений окислений стан називають анодними електрохромними сполуками[1]. Електрохромні матеріали зазвичай спочатку досліджують на одному робочому електроді під потенціостатичним або гальваностатичним контролем, використовуючи триелектродну систему з протилежним електродом-порівняння в рідкому електроліті. Робочим електродом виступає скляна пластинка, покрита провідним прозорим шаром. Для характеристики досліджуваного електрохромного матеріалу використовують такі методи як кулонометрія, циклічна вольтамперометрія та хроноамперометрія, часто у поєднанні з спектроскопічними методами.

Тип електрохромного матеріалу, який використовують, і визначає його поведінку. Існує 3 типи електрохромних матеріалів[1]. 1 тип найпростіший і включає сполуки, що постійно перебувають у розчині. Їхня електрохімічна реакція відбувається на межі поділу тверде тіло-рідина. На початку реакції електроактивні речовини зазнають перенесення електронів у розчині на твердому електроді, а потім у новій формі повертаються в об'єм розчину. При цьому речовина змінює забарвлення. Прикладом такого типу речовин є водний розчин метилвіологену. У вихідному розчині він безбарвний або блідо-жовтий, а на катоді він стає яскраво-блакитним. Лімітуюча швидкість при цьому – це швидкість з якою дикатіон метилвіологену дифундує до електрода з об'єму розчину. Також до електрохромів даного типу відносяться іони та комплекси перехідних металів: водні розчини тіоціанату Fe, гексаціаноферати та хінони. Електрохроми 2 типу спочатку присутні у розчині, але продукт електрохромної реакції перебуває у твердому стані, утворюючи тонку кольорову плівку на поверхні електрода. До них відноситься гептилвіологен, ціанофеніл параквату та дибромід гептилвіологену, який є блідо-жовтим у розчині, але утворює кольоровий катіон-радикал при відновленні. Відновлення відбувається у 2 етапи:

- реакцію перенесення електрону:



- осадження:



Осад спочатку аморфний, але незабаром після утворення стає більш кристалічним. Морфологія, розчинність і колір таких катіон-радикалів залежать від супутніх протіаніонів.

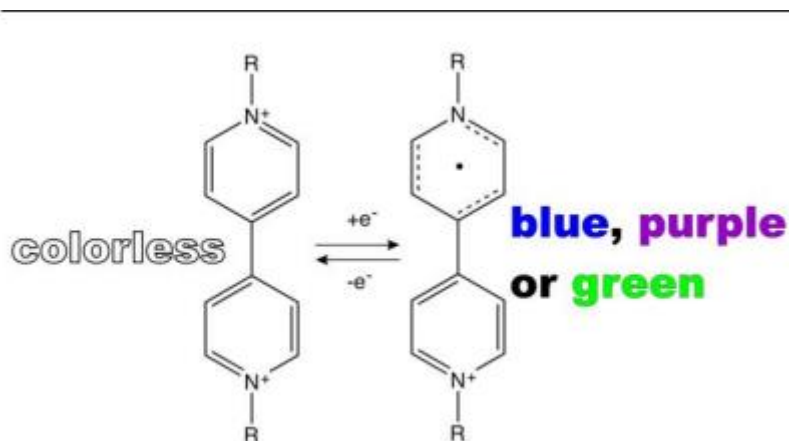


Рис.1.2 Електрохромізм хімічної природи похідних віологену[12].

Електрохроми 3 типу завжди знаходяться у твердому стані та прикріплені до електродів у вигляді тонких плівок. До них відносяться оксид церію і інших перехідних елементів та берлінська лазур, колір якої з'являється як наслідок оптичного переходу при перенесенні заряду між металевими центрами в кристалічній решітці тіла[1].

Серед основних класів хімічних сполук електрохромним ефектом можуть володіти[12]:

- оксиди перехідних металів;
- розчинені органічні сполуки;
- електропровідні полімери;
- складні координаційні сполуки.

1.2.2. Оксиди перехідних металів

Серед оксидів перехідних металів електрохромним ефектом володіють WO_3 , $LiNiO$, IrO_2 , V_2O_5 , NiO . Найбільш досліджуваним при цьому є оксид (VI) вольфраму WO_3 . Він є катодною електрохромною сполукою, під час його відновлення катіони, що балансують заряд, такі як H^+ , Li^+ , K^+ включаються в структуру оксиду[12]. При електрохімічному окисненні цей процес є зворотнім:

(синій) $M_xWO_3 \rightleftharpoons$ (безбарвний) $WO_3 + xe^- + xM^+ + x \leq 0.3$.

(синій) $M_x (W^V)_x (W^{VI})_{1-x} O_3 \rightleftharpoons$ (безбарвний) $W^{VI}O_3 + xe^- + xM^+ + x \leq 0.3$

Реакція залишається зворотною поки 30% сполуки відновлюється до $W(V)$. На рис. показана циклічна вольтамперограма WO_3 у водному розчині. На ній показано також залежність зміни забарвлення від прикладеного потенціалу.

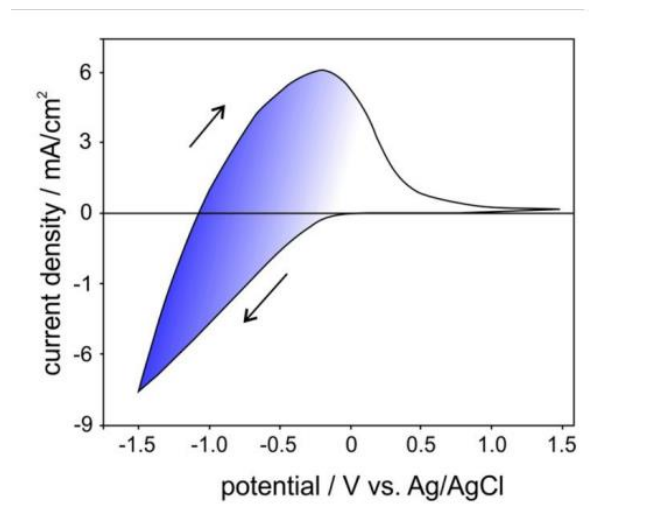


Рис.1.3 Циклічна вольтамперограма оксиду вольфраму в 0.5 М $LiClO_4$ (швидкість сканування 100 мВ/с). Показано зміну забарвлення між синім (в катодному діапазоні) та безбарвним (в анодному діапазоні)

Схожі властивості до WO_3 має оксид (VI) молібдену MoO_3 , так як він також змінює забарвлення на катоді у синій колір[12]. IrO_2 набуває в свою чергу темно-синього забарвлення на аноді. Оксид нікелю NiO забарвлюється на аноді до коричневого, а на катоді знебарвлюється:

(uncolored) $LiNiO \rightleftharpoons$ (brown) $NiO + Li^+ + e^-$.

(uncolored) $LiNi_{1-x}O \rightleftharpoons$ (brown) $Li(1-x) (Ni^{III})_x (Ni^{II})_{(1-x)} O + xLi^+ + xe^-$.

Поєднанням різних електрохромних плівок, як наприклад поєднанням анодної WO_3 плівки синього кольору та анодної плівки NiO коричневого кольору створюється матеріал, який переходить з незабарвленого стану до темно-сірого.

Також оксидам перехідних металів притаманний плазмонний електрохромізм, де концентрація носіїв заряду в матеріалі змінюється використанням малих напруг, що змінює довжину хвилі краю відбиття плазми плазмонних коливань в матеріалі. Завдяки цьому можна змінювати пропускну здатність матеріалу в ближній ІЧ-області не впливаючи на пропускну здатність в області видимого світла. Видимий діапазон при цьому можна змінювати електрохромними окисно-відновними реакціями.

1.2.3. Розчинні органічні сполуки

Багато органічних сполук є електрохромними. Наприклад барвник індиго, який може перемикатися між відновленим безбарвним та окисненим темно-блакитним. Також до них відносяться віологени.

Вважається, що органічні сполуки менш стійкі під дією світла та тепла, ніж неорганічні речовини. При цьому віологени успішно використовуються у виготовленні автозатемнювальних дзеркал, у яких катодні електрохромні віологени поєднуються з анодно електрохромними похідними феназину. Особливістю таких дзеркал є те, що забарвлення індукується в темряві. Таким чином забарвлені стани віологену не зазнають змін під дією УФ-випромінювання[12].

Мериціанінові барвники

Мериціанові барвники – органічні сполуки, що відносяться до класу поліметинових барвників. Поліметинові барвники володіють здатністю сенсibilізувати фотографічні емульсії галогенідів срібла в широкій спектральній області. До мериціанінів відносяться і стрептоціаніни 1a, в яких атом N та карбонільна група (як акцепторна група з гетероатомом) можуть бути частиною гетероциклічної системи. В структурі їхнього хромофору виділяються 2 термінальних гетероатоми та поліметиновий ланцюг. Тому мериціаніни представляють собою поєднання 2 симетричних барвників, катіонного 2 та аніонного 3 з однаковою довжиною поліметинового ланцюга. При цьому хромофорна група мериціанінів є електронейтральною. [28]

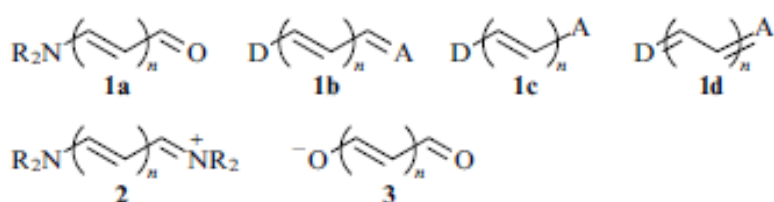


Рис.1.4 Узагальнені структурні формули мериціанінових барвників: стрептоціанінів (1a), полієнів (1b), спряжених (1c), ізольованих (1d), катіонних (2), аніонних (3)

Структура 1a не охоплює багатьох сполук мериціанінового типу, котрі містять неklasичні донорні та акцепторні фрагменти. Тому найбільш відповідною універсальною структурою є донорно-акцепторно-заміщений полієн 1b. При цьому хромофор мериціанінів містить непарну кількість атомів С в спряженій π-системі, що надає цій групі властивостей барвника. Важливою особливістю мериціанінів є виражена сольватохромія. Більшість із

них володіє позитивною сольватохромією. Ряди барвників середньоелектронодонорного індолу 39-42 та слабкоелектронодонорного бензоіндолу 51-54 мають позитивну сольватохромію, а сполуки 48-50 – негативну, інші ж – обернену. Це полягає в тому, що для утворення біполярної структури необхідні великі енергетичні витрати для розділення зарядів. Ця енергія береться з квантів падаючого випромінювання, завдяки чому така структура легше реалізується в збудженому стані.

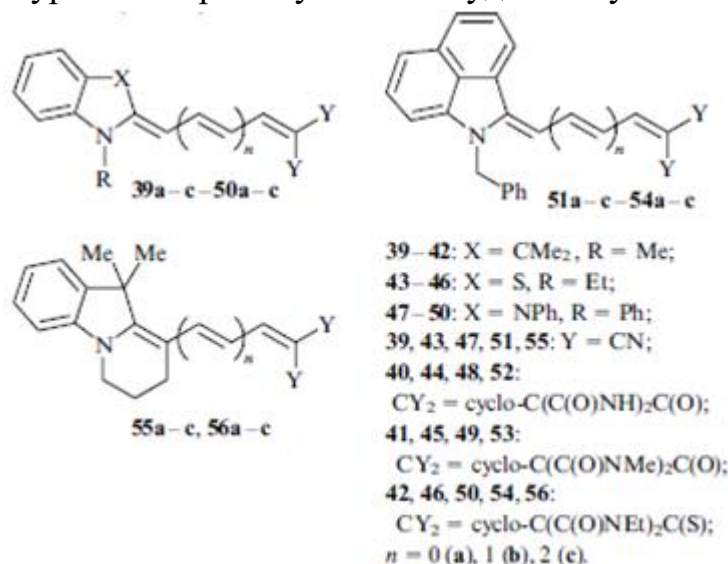


Рис.1.5 Узагальнені структурні формули спряжених меріціанінових сполук з умовними позначеннями для замісників

Проте біполярну будову молекули можна стабілізувати також і в основному стані шляхом оптимізації електронної будови молекули. Біполярна структура барвника 61a, який володіє негативною сольватохромією, є енергетично вигідною тому, що оксифенільний залишок володіє досить високою кислотністю, що сприяє локалізації негативного заряду на ньому, його бензоїдна структура вигідніша хіноїдної та в біполярній структурі тiazольне ядро більш стійке та характеризується більшою ароматичністю.

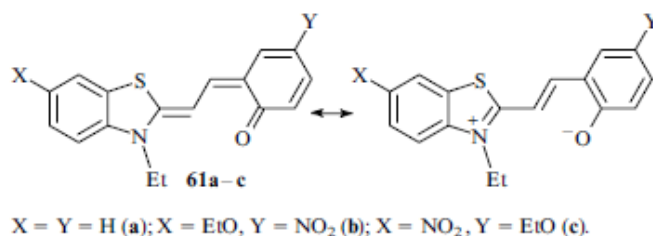


Рис.1.6 Схема утворення біполярної структури барвників 61a-c з умовними позначеннями для замісників

1.2.4. Електропровідні полімери

Полімерами з внутрішньою провідністю є полімери, які є π -кон'югованими, тобто їм притаманне чергування подвійних одинарних зв'язків вздовж основного карбонового ланцюга [9,13]. У багатьох електропровідних органічних полімерів електрохімічні редокс-реакції супроводжуються сильною зміною оптичних властивостей у видимій області спектру. Найбільш дослідженим серед таких полімерів є анодний електрохромний поліанілін. Він має злегка жовтий колір у відновленому стані, проміжний зелений та окиснений синій або фіолетовий.

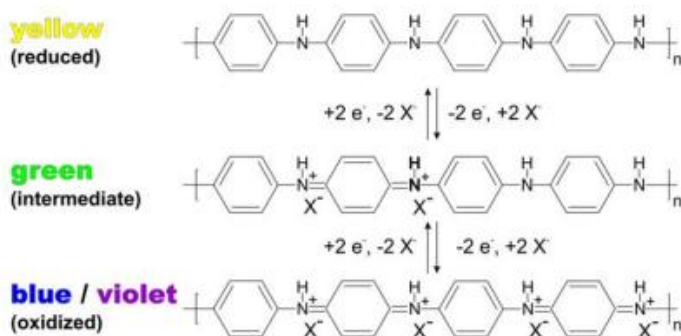


Рис.1.7 Спрощений вигляд схеми електрохімічної окисно-відновної реакції і

3 кольорових ступенів окиснення поліаніліну, де X- аніон

На рис.1.8 показано його циклічну вольтамперограму поліаніліну[12]. Згідно неї перехід від жовтого до зеленого забарвлення є оборотним, а перехід до синього або фіолетового забарвлення не є оборотним, оскільки стан молекули при такому забарвленні призводить до надмірного окиснення та деградації.

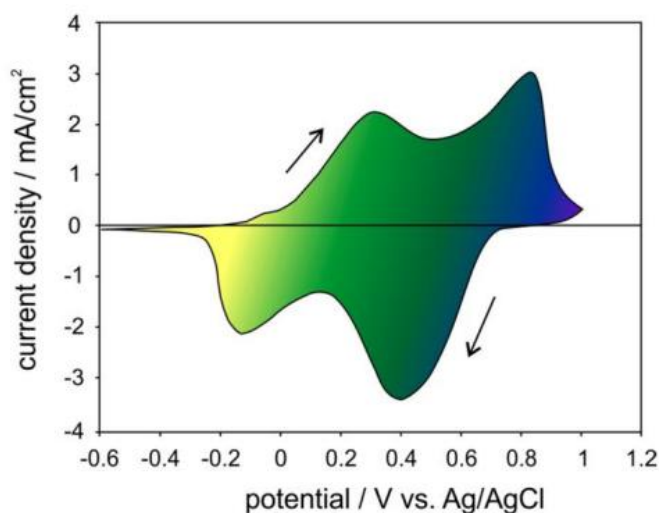


Рис.1.8 Циклічна вольтамперограма поліаніліну в 0.1 М розчині HCl (швидкість сканування 100мВ/с)

Найбільш використовуваним серед електрохромних електропровідних полімерів є полі-(3,4-етилендіокситіофен) або PEDOT, розроблений під торговою маркою Baytron в Bayer, Німеччина. Цей полімер є катодно електрохромним, маючи у відновленому стані темно-блакитне забарвлення, а у окисненому стані слабке світло-блакитне[12].

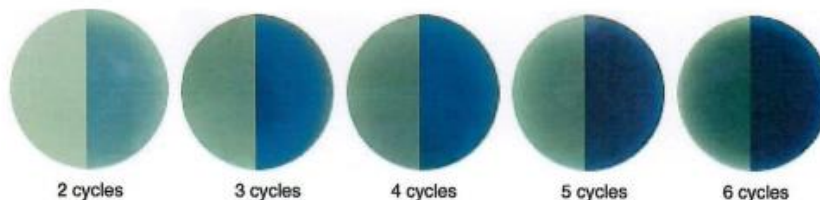


Рис.1.9 Фотографії плівок на основі PEDOT з різними товщиною в окисненому стані (зліва) і відновленому (справа). Були виготовлені електрополімеризацією 0.02 М розчину 3,4-етилендіокситіофену з різною кількістю циклів осадження в потенціодинамічному режимі методом циклічної вольтамперометрії

При цьому його незабарвлений стан насправді не є безбарвним, і при цьому має високу оптичну здатність для подальших вимірювань. На рис. відображено кольори відновленого та окисненого станів для різних товщин цього полімеру. також у даного полімеру (та і у всіх електропровідних полімерів) спостерігається зниження коефіцієнту пропускання у видимому спектральному діапазоні, а в ближньому ІЧ-діапазоні збільшується. Тому PEDOT більше використовують як електропровідні плівки з антистатичним покриттям, а не в якості електрохромного матеріалу. Проте електрохромні електропровідні полімери мають перевагу над неорганічними електрохромними сполуками: вони мають набагато вищу інтенсивність забарвлення, що дозволяє досягати оптичного перемикання навіть з тоншими плівками та меншим електричним зарядом.

Окрім PEDOT та поліаніліну існують інші електрохромні електропровідні полімери, які, в свою чергу, володіють більш безбарвним незабарвленим ступенем окиснення. На рис. відображені деякі електропровідні електрохромні полімери, отримані на основі PEDOT.

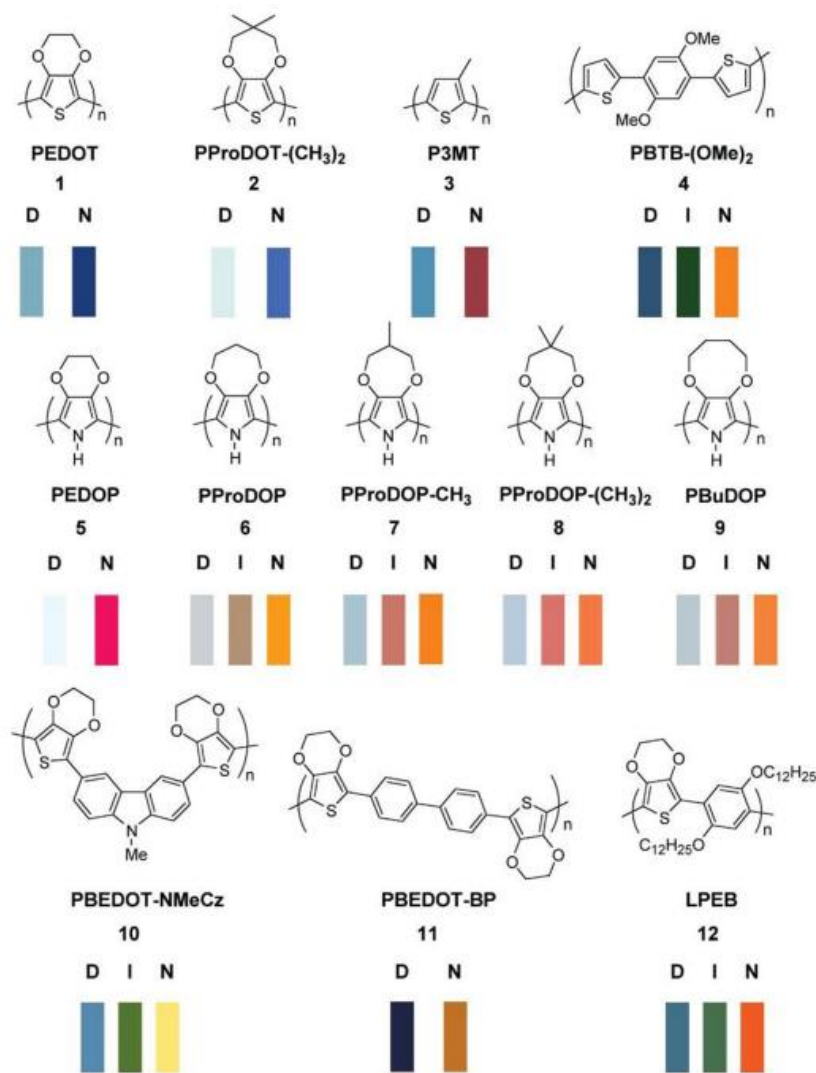


Рис.1.10 Структури та забарвлення деяких електрохромних електропровідних полімерів одержаних на основі PEDOT

Ці полімери можна поєднувати, щоб налаштувати необхідний колір, змішуючи при синтезі 2 або більше мономерів у правильних пропорціях. Якщо вибрати правильну пропорцію полімерів на основі діокситіофену можна отримати електрохромний електрод з високою пропускнуою здатністю до чорного.

1.2.5. Складні координаційні сполуки

В координаційних сполуках центральні атоми оточені зазвичай кількома зв'язаними йонами або лігандами. І ті, і інші окиснюються або відновлюються електрохімічним шляхом. Прикладом електрохромної комплексної сполуки є берлінська лазур або гексаціаноферат (II) феруму (III), яка [12] має 3 різнокольорові ступені окиснення, що перемикаються електрохімічно, що показано на рис 1.11.:

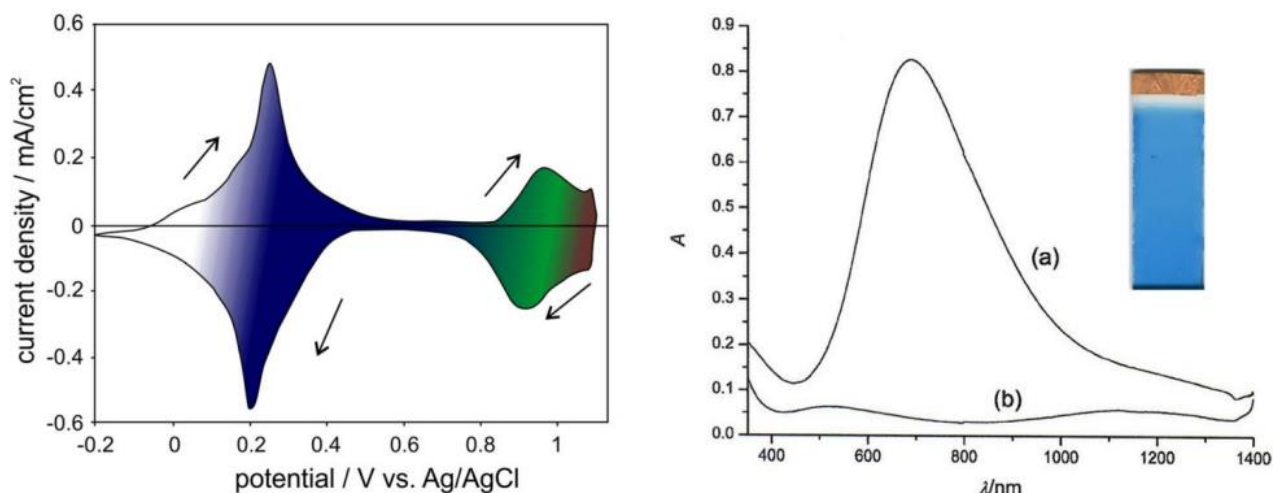
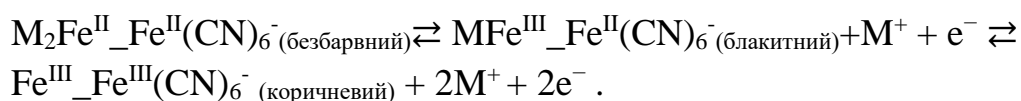


Рис 1.11:

- 1) циклічна вольтамперограма берлінської лазури в 0.5 М розчині КСІ з відображенням зміни забарвлення сполуки:
- 2) Спектри поглинання берлінської лазури на склі/ІТО в 0.2 М КСІ у видимому та ближньому ІЧ-спектрах:
 - а) спектр сполуки з блакитним забарвленням
 - б) спектр незабарвленої сполуки

Окисно-відновна реакція при цьому супроводжується введенням або виділенням катіонів, що компенсують заряд «+». Окиснений повністю стан з коричневим забарвленням не є стабільним, тому оборотні зміни від синього до безбарвного неможливо використовувати на практиці.

1.3. Механізми фотогенерації

Молекулярні середовища формуються за рахунок міжмолекулярних взаємодій. Внутрішньомолекулярна структура ковалентно зв'язаних атомів в молекулі при формуванні кристалу або полімерної плівки за донорно-акцепторними взаємодіями, практично не змінюється. В залежності від розподілу електронів у молекулі енергія міжмолекулярної взаємодії може змінюватися в межах від 0.001 еВ (при ван-дер-ваальсовій взаємодії) до одиниць еВ (при донорно-акцепторній взаємодії).

Виходячи з положень квантово-хімічної теорії донорно-акцепторна взаємодія між молекулами виникає за рахунок квантово-механічного змішування 2 станів [14,15]:

- неполярного донорно-акцепторного DA, коли між молекулами донора і акцептора виникає тільки ван-дер-ваальсова взаємодія;
- полярного донорно-акцепторного D^+A^- , коли електрон переміщується з донора на акцептор.

Середня енергія донорно-акцепторної взаємодії W_{DA} визначається як інтеграл резонансу полярної і неполярної складових, а змішаний стан описується як диполь $D^{\delta+}A^{\delta-}$, де $0 \leq \delta \leq 1$ – ступінь перенесення заряду. За величиною енергії 0.05-1 еВ міжмолекулярна донорно-акцепторна взаємодія знаходиться між ковалентним зв'язком (одиниці еВ) з одного боку та водневими (0.05-0.5еВ) і ван-дер-ваальсовими (0.0001-0.1 еВ) взаємодіями з іншого боку.

Процеси поглинання і стадія перенесення фотонів описуються поняттям стану з переносом заряду (СТ-станів) – збуджених нейтральних станів комплексів.

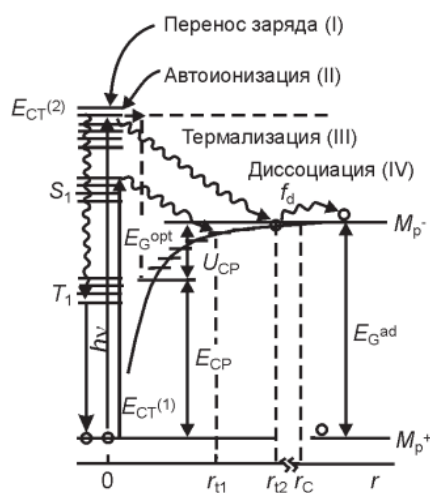


Рис.1.12 Енергетичні діаграми основних стадій процесу фотогенерації в молекулярних кристалах поліаценових сполук: $E_{G^{opt}}$ і $E_{G^{ad}}$ – оптична і адиабатична енергетичні щілини; M_p^+ , M_p^- – рівні провідності молекулярних поляронів; S_1 і T_1 – синглетний і триплетний стани молекули; r_{t1} і r_{t2} – радіуси термалізації 2 вірогідних станів релаксувавших зв'язаних пар зарядів(СР) з енергіями E_{CP} та U_{CP} ; $E_{CT(1)}$ и $E_{CT(2)}$ – енергії СТ-станів, r_C – кулонівський радіус зв'язаної пари,

На відміну від екситонів, де електрон і дірка є локалізованими на одній молекулі, відстань між якими не залежить від часу, в СТ-стані збуджений електрон переходить на найближчу і наступну за нею молекулу, проте

залишається зв'язаний зі своєю діркою кулонівськими взаємодіями. Енергії $E_{CT}^{(i)}$ і E_{CP} цих непровідних іонних станів розташовані нижче зони провідності. При поглинанні фотона молекулою твердого тіла відбувається або автоіонізація (франк-кондонівський перехід в один із збуджених з основного стану) або пряме збудження СТ-стану [15-17], з подальшим утворенням стану кулонівсько-зв'язаної пари (т.зв. CP-стан (charge pair)) внаслідок чого виникають вільні носії заряду.

Тому особливості молекулярних середовищ пов'язані:

- зі слабкими міжмолекулярними взаємодіями в них, що призводять до молекулярного характеру поглинання світла і подальшої фотогенерації носіїв заряду через стан зв'язаної кулонівськими силами пари з квантовим виходом менше 1;
- з локалізацією носіїв заряду і їх низької рухливості у порівнянні з напівпровідниками (менше $1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$).

Органічні напівпровідники характеризуються слабкими Ван-дер-Ваальсовими взаємодіями і фотон поглинається окремою молекулою, а не надмолекулярною структурою (кристал, агрегат і т.д.). При цьому відбувається електронний перехід між енергетичними рівнями молекули зі спричиненням не вільних носіїв заряду а лише нейтральних молекулярних збуджень здатних переміщуватись по структурі - екситони Френкеля або ж молекулярні екситони. Екситон Френкеля [14-16] в такому випадку представляє собою сильно зв'язану систему збудженого стану окремої молекули.

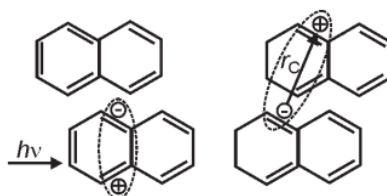


Рис.1.13 Схема зображення екситону Френкеля (а) та СТ-стану (б) що утворюються в органічному напівпровіднику при фотозбудженні

Механізм фотогенерації носіїв заряду в полімерах напівпровідникової природи поблизу межі власного поглинання описується моделлю, яка використовується для молекулярних кристалів (які так само як і полімери мають слабкі міжмолекулярні взаємодії). Спектральна залежність в припороговій області має вигляд:

$$\eta(h\nu, T, E) \sim A(E, T)(h\nu - E_G^{ad})^{2/5},$$

Рис.1.14 Спектральна залежність в припороговій області

де $A(E,T)$ – функція напруги T і напруженості електричного поля E . Різниця E_G^{ad} і E_G^{opt} , які визначаються інтервалами енергій між рівнями провідності збуджених релаксованих станів, знаходиться в межах 0.1-0.25 eV і рівна енергії утворення молекулярного полярона E_p , що бере участь в процесах фотогенерації носіїв заряду через CP-стан.

В молекулярних середовищах цей процес є багатоступінчастим і описується автоіонізаційною моделлю власної фотогенерації. Згідно неї утворення CP-станів, через термопольову дисоціацію яких виникають вільні носії заряду [19-22], відбувається в кілька проміжних станів (рис. 1.12):

1. фотогенерація нейтрального екситонного стану (виникнення СТ-станів);
2. автоіонізація екситонного стану, результатом чого є утворення катіону і квазівільного електрону;
3. термалізація «гарячого» електрону через непружне розсіювання на коливаннях решітки, яке призводить до утворення термалізованого CP-стану;
4. утворення вільних носіїв заряду в результаті термічної дисоціації термалізованого CP-стану під дією кулонівського і зовнішнього полів.

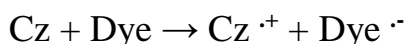
Для молекулярних середовищ на основі донорно-акцепторних комплексів існує кілька моделей утворення charge-pair стану:

- стрибкова;
- дисоціаційно-стрибкова;
- ексиплексна модель при структурно-хімічній сенсibilізації фотоефекту;
- йон-радикальна модель при спектральній сенсibilізації барвниками.

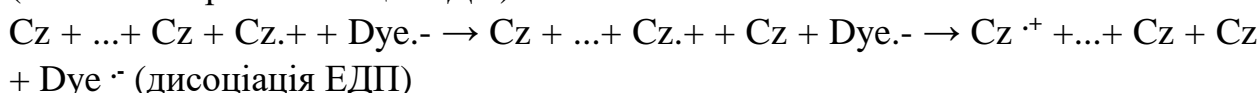
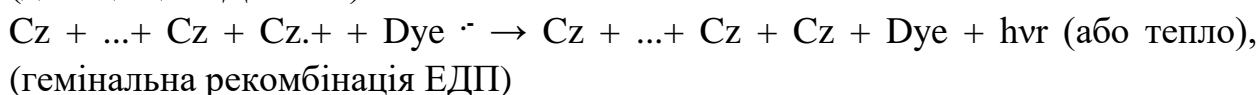
В ексиплексній моделі фотогенерування відбувається при термопольовій дисоціації нерелаксованого стану ексиплексу (крива 3 рис.1.12), утвореного при поглинанні фотону молекулою донора або акцептора, яка представляє собою внутрішньомолекулярний комплекс з переносом заряду (КПЗ) (крива 2) [18]. Після цього відбувається термалізація електрону. В цій моделі радіус r_t не може залежати від E і $h\nu$ в смузї поглинання через швидку внутрішньомолекулярну релаксацію (перехід 3'), при якій поглинається фотон молекули. В спектральній сенсibilізації фотоефекту фотогенерація відбувається в стані зв'язаної йон-радикальної пари, яка виникає з молекули в ексиплексному стані, що поглинула фотон та молекули із зони транспорту. Потім йон-радикальна пара дисоціює на вільні носії, які можуть знову утворювати йон-радикальну пару в результаті синглет-триплетної конверсії.

В карбазолілвмісних полімерах і олігомерах на 1 стадії фотогенерації [19-22] виникає зв'язана пара електрон-дірка (ЕДП), до якої входять дірка, якій відповідає катіон-радикал ($Cz.+$) карбазолільного фрагменту

полімеру(Cz) та електрон, що залишився в молекулі сенсibilізатора (Dye и Dye.-) після відходу дірки. Схема виникнення ЕДП виглядає за такою схемою:



На 2 стадії дірка з карбазолільного фрагменту Cz.+ або рекомбінує з електроном в тій ж молекулі, в якій вона виникла (гемінальна рекомбінація 3.12), або віддаляється від електрона переходячи між сусідніми Cz (дисоціація ЕДП 3.13):



За гемінальної рекомбінації зарядів валентний електрон з радикальної форми молекули барвника або сенсibilізатора переходить в катіон-радикал Cz.+ і після релаксації збудженого стану з випромінюванням енергії $h\nu$ або безвипромінювальним виділенням тепла молекула барвника знову може поглинути квант світла і брати участь у створенні електронно-діркової пари. За дисоціації ЕДП електростатична взаємодія дірки з електроном, локалізованим в аніон-радикалі Dye.-, слабе. Ймовірність дисоціації ЕДП збільшується зі зростанням E і T за енергетичною схемою:

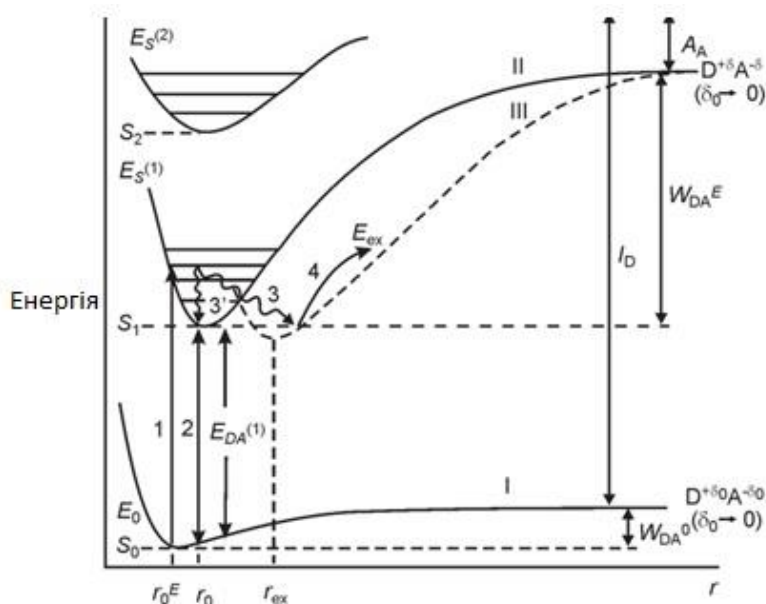


Рис.1.15 Енергетична діаграма різноманітних донорно-акцепторних (Д-А) комплексів в залежності від відстані між молекулами r

Між моментами поглинання кванту світла в центрі поглинання і утворення ЕДП існує певний проміжний стан, до складу якого входить збуджена випромінюванням молекула та хоча б одна незбуджена молекула із зони транспорту, на яку відбуватиметься перехід заряду. До таких станів належить ексиплексний стан. Ексиплекси вважаються метастабільними центрами

фотогенерації носіїв заряду. Такий стан визначається за спектром поглинання ексиплексу і за значеннями фотопровідності барвник-вмісних полімерних плівок в зоні поглинання ексиплексу на межі смуги поглинання барвника, і може зберігатися при кімнатній температурі протягом більше 1 с після припинення опромінення плівок в зоні поглинання барвника. Утворюються ексиплекси при збудженні молекул барвника і утворенні між ними і карбазолільними фрагментами специфічних комплексів з переносом заряду (КПЗ), що підтверджується появою нових смуг флуоресценції, виникаючих при руйнуванні ексиплексів і відсутніх в спектрах барвник-вмісних полімерних плівок, де не утворюються ексиплекси. Оскільки у ексиплексів основний стан подібний до стану КПЗ, то для утворення вільних носіїв заряду необхідно щоб ексиплекс перейшов з основного в збуджений стан з поглинанням кванту світла в діапазоні поглинання ексиплексу. В процесі цього відбувається повний перехід електрону з донора на акцептор і далі можливо утворення електронно-діркової пари, термічна дисоціація якої в зовнішньому електричному полі призводить до утворення вільних носіїв. Звідси виходить, що фотогенерація вільних носіїв струму відбувається за 2-квантовим механізмом. Проте час життя ексиплексного стану з якого відбувається фотогенерація в речовинах типу барвник-полімер та барвник-розчинник може суттєво відрізнитись. Час існування ексиплексного стану в плівках на основі ПЕПК та РБЖ більш, ніж на 6 порядків вищий, ніж в РБЖ розчиненому в 2,5-біс-(*p*-диетиламінофеніл)-1,3,4-оксидіазолі, де утворення ексиплексів відбувається в результаті дисоціації ЕДП[20]. Це пов'язано з різницею спінових станів фотогенерованих ексиплексів та ЕДП в різних середовищах, а саме тому що в полімерних плівках з ПЕПК ексиплекси знаходяться у триплетному стані, які визначаються за фотоіндукованим сигналом ЕПР плівок, до складу яких входить катіон-радикал карбазолу Cz.+.

Кінетика релаксації такого стану відповідає експоненційній спадній залежності та підтверджує 2-молекулярний склад ексиплексного стану [26-29].

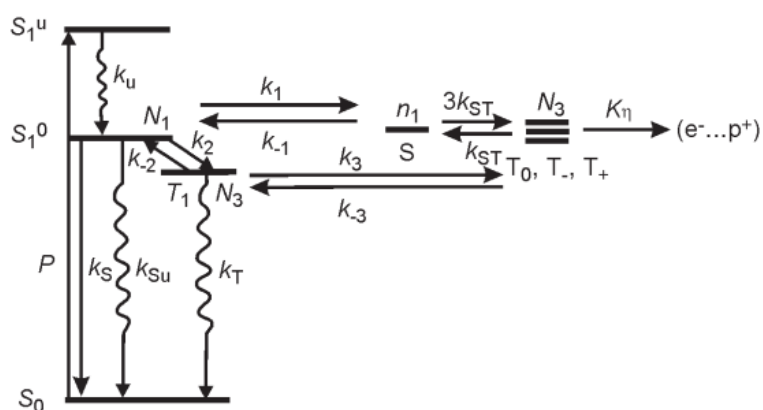


Рис.1.16 Схема процесів фотогенерації, рекомбінації і дисоціації зарядів в ЕДП

Проте у видимому спектрі для плівок ПЕПК з РБЖ характерна не квадратична, а лінійна залежність j_{ph} від інтенсивності поглинутого випромінювання. Це означає, що ЕДП утворюються при збудженні центру фотогенерації, релаксації центру фотогенерації до досягнення нижнього збудженого стану, йонізації центру фотогенерації з нижнього збудженого стану через перехід електронів між молекулами. За даною схемою ймовірність фотогенерації ЕДП та утворення в ній триплетного або синглетного станів носіїв заряду визначається відношенням ймовірностей випромінювального та безвипромінювального каналів релаксації збуджених станів (внутрішньомолекулярної конверсії та інтерконверсії) фотогенераційних центрів та зміною спінового стану пари зарядів за проміжок часу від йонізації фотогенераційних центрів до початку дисоціації електронно-діркової пари.

1.4. Вплив хімічної будови матеріалів на фотогенерацію та фізико-оптичні параметри

1.4.1. Вплив форми макромолекул на фотогенерацію та фізико-оптичні параметри

Окрім електро- та фотопровідності важливу роль для фоточутливості полімерно-плівкових композицій відіграють її реологічні властивості: в'язкість, енергія активації в'язкої течії та поверхневий натяг. В'язкість та температура розм'якшення полімерів та олігомерів стає нижчою зі зменшенням довжини основного ланцюга та зі збільшенням відстані між об'ємними замісниками. Також знизити температуру розм'якшення та підвищити еластичність полімеру дозволяє наявність гетероатомів-шарнірів (O, Si та ін.), які збільшують кількість можливих конформацій окремих ланок та макромолекули в цілому.

Також на чутливість фотопровідної ППК впливає здатність до деформації під дією поверхневого заряду[22-30]. Проте існують фактори, що перешкоджають такій деформації і знижують чутливість. До них відноситься в'язкість в розплаві. В свою чергу, в'язкість в розплаві сильно залежить насамперед від форми макромолекули. Полімери, що мають радіальну або зіркоподібну форму макромолекул володіють нижчою в'язкістю в розчинах та розплавах, ніж їхні аналоги лінійної будови навіть при дуже великій молекулярній масі. Навіть жорстколанцюгові радіальні полімери виявляються більш пластичними, ніж лінійні. При цьому це не характерно для них, оскільки в деяких роботах було встановлено, що радіальні полімери мають вищу в'язкість, ніж їхні лінійні аналоги. Це пов'язують з тим, що

короткі «промені» радіальних макромолекул ($n \approx 3$) виступають жорсткими стержнями, що збільшує внутрішнє тертя при течіях в розплаві.

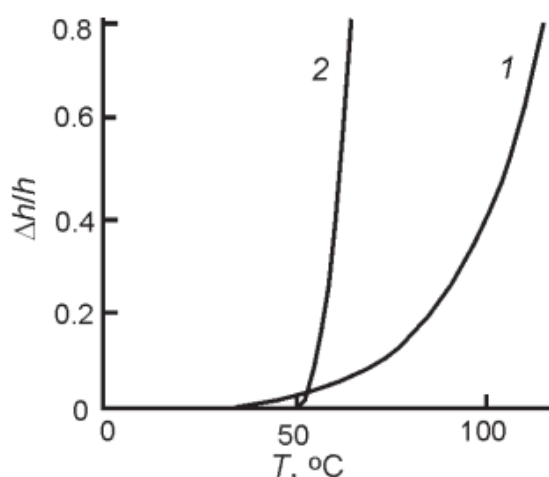


Рис.1.17 Термомеханічні криві лінійного (1) і чотирипроменевого радіального (2) олігомеру

На рис.1.17 приведені термомеханічні криві лінійного та радіального олігомерів. В цих дослідженнях вимірювалась інтенсивність світла, що розсіюється полімером після його зарядки в коронному розряді за різних температур. При підвищенні температури при досягненні в'язкотекучого стану плівки на поверхні формують лунки, глибина яких по відношенню до вихідної товщини пропорційна температурі розм'якшення полімеру. На цих лунках також відбувається розсіювання світла. При цьому плівка, що початково була прозорою, стає матовою. Таке явище називають «морозна деформація». Тому за залежністю $\Delta h/h$ від T можливо визначити температуру плавлення плівки та швидкість цього процесу. За графіком плівка лінійного полімеру починає повільно деформуватися при 35-80 С, а потім переходить в рідкий стан і швидко тече (крива 1). Натомість плівка радіального полімеру переходить до рідкого стану за температур 60 С і вище (крива 2). Це означає що матеріали з радіальних полімерів є більш чутливими та мають більшу дифракційну ефективність в якості голографічних реєструючих систем. До підвищення чутливості також призводить накопичення об'ємного електричного заряду в полімері. Проте було виявлено, що при тривалому опроміненні полімерних плівок на основі радіальних макромолекул в них виникає нерівноважний електричний заряд, що досить довго релаксує після припинення дії світла, але може швидко зникнути при дії зовнішнього електричного поля або при підвищенні температури.

Виникнення об'ємного електричного заряду в полімері після опромінення пов'язують з 2 причинами. Перша полягає в тому, що існує енергетичний бар'єр при зворотньому переході нерівноважного електрона з молекули центру фотогенерації на катіон-радикал карбазолільного замісника після фотозбудження центру генерації і утворення дірки на карбазолільному фрагменті якщо $|I_{gc}| > |I_{gd}|$, і цей бар'єр рівний різниці енергій $|I_{gc}| - |I_{gd}|$.

Такий ефект існує і при використанні сполук з внутрішньомолекулярним перенесенням заряду. Молекули таких сполук не взаємодіють з карбазолільними замісниками полімеру, а спектри поглинання таких полімерних плівок на основі різних олігомерів співпадають і подібні спектрам таких сполук у розчинах.

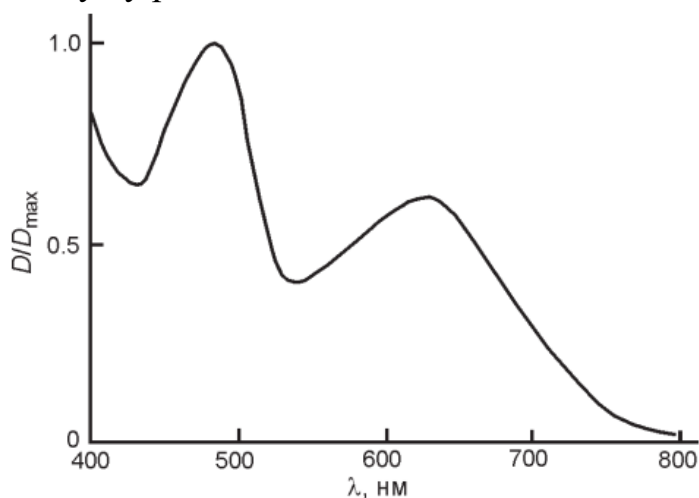


Рис.1.18 Нормований спектр поглинання плівок ГКБЕ з СВПЗ1

В роботі [15] показано, що бар'єр рекомбінації дірок при анігіляції електронно-діркових пар незначний, а час існування гемінальних ЕДП $\sim 10^{-7}$ с. Друга причина пов'язана з енергетичними пастками, які захоплюють утворені заряди та утримують їх протягом тривалого часу. До них відносяться димери (ексимери), в яких карбазолільні фрагменти мають структуру сендвіча і їхня величина $|I_{gd}|$ на ~ 0.3 еВ менша, ніж у карбазолільних фрагментів, що не входять до складу димерів [20]. Димери карбазолільвмісних полімерів формуються кінцевими карбазолільними замісниками через їхнє зручніше стеричне розташування для взаємодії з сусідніми фрагментами. Число таких фрагментів у радіальних полімерів РТС і РТГ у 2 рази більше, ніж у лінійних ГКБЕ, тому тут і більша ймовірність формування димерів. Тому цим і пояснюється наявність «ефекту пам'яті» і формування довготривалого фотоіндукованого об'ємного електричного заряду в полімерах.

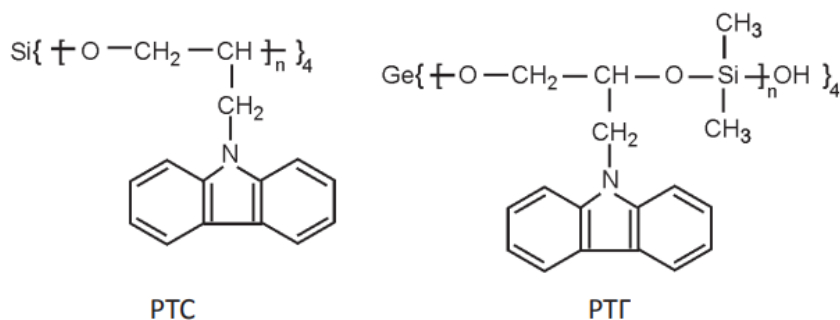


Рис.1.19 Структурні формули РТС і РТГ

1.4.2. Вплив молекулярної маси макромолекул та замісників у їхній структурі на фотогенерацію та фізико-оптичні параметри

При збільшенні кількості об'ємних замісників (карбазолільних, галогенідів та ін.) збільшується фотопровідність полімеру, але зменшується дифракційна ефективність голограм. Полімери на основі бром-вмісних олігомерів володіють більшою чутливістю через високу швидкість розрядки поверхні плівок під час формування електростатичного зображення.

Фотопровідність забезпечується допантами з великим коефіцієнтом екстинції та їх здатністю ефективно приймати або віддавати в збудженому стані електрони на π -спряжені фрагменти полімеру з утворенням пар зарядів, ефективним розділенням цих пар і транспортом нерівноважних носіїв заряду по π -спряжених фрагментах олігомеру та допантами[22-30].

На фотопровідність полімерів можуть впливати «тяжкі» або магнітні атоми, що входять до складу фрагментів макромолекул або молекул-допантив через спінову конверсію в електронно-діркових парах, генерованих під дією випромінювання або їх впливу на транспорт нерівноважних носіїв між фрагментами ланцюга.

У роботі було встановлено, що температура розм'якшення зростає при збільшенні кількості об'ємних замісників (карбазолілів, галогенідів і т.п.)

Тому для підвищення фоточутливості ППК до них додають сенсibilізатори. У роботі [30] використовують сполуку СВП33, яка володіє внутрішньомолекулярним переносом заряду, високою екстинцією в видимому спектрі, здатністю до ефективної фотогенерації носіїв заряду та пластифікуючими властивостями за рахунок гнучкого та довгого алкільного замісника C₈H₁₇.

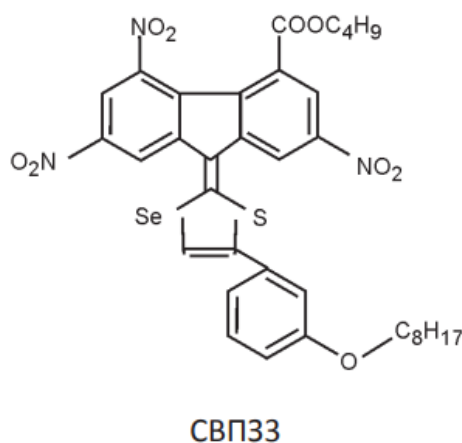


Рис.1.20 Структурна формула СВП33

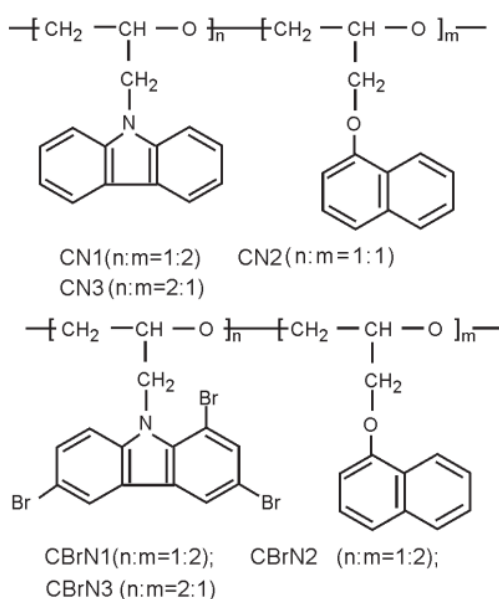


Рис.1.21 Структурні формули CN1-CN3 та CBrN1-CBrN3

У видимій області світла плівки CN1 – CN3 и CBrN1 – CBrN3 не мають власного поглинання. За нормованим графіком залежності оптичної густини полімерно-плівкового композиту з СВП33 форма кривої і положення максимумів оптичної густини близькі до максимумів ППК з СВП31 та СВП32. Це доводить, що діелектрична проникність досліджуваних ППК суттєво не змінюється та відповідно не впливає на фотопровідність. Також було встановлено, що ППК з сенсibilізаторами даної будови не утворюють міжмолекулярні комплекси з переносом заряду [9, 23] між карбазолільними замісниками і молекулами допantu і в великому діапазоні густини таких замісників виконується закон світлового поглинання Бугера-Ламберта-Бера і довгі алкільні групи не спричиняють агрегацію молекул.

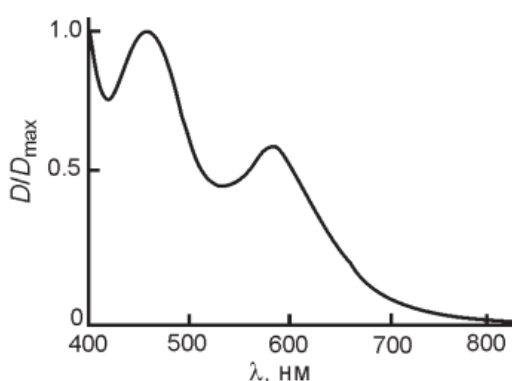


Рис.1.22 Нормований спектр поглинання плівок CN1-CN3 та CBrN1-CBrN3 з 3% мас. вмістом СВП33

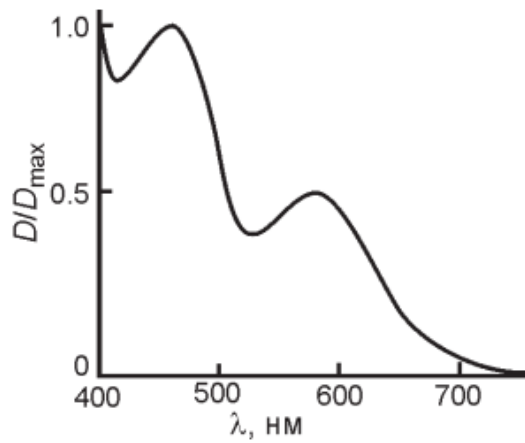


Рис.1.23 Нормований спектр поглинання плівок ППК О1-О3 з 3% мас. вмістом СВП32

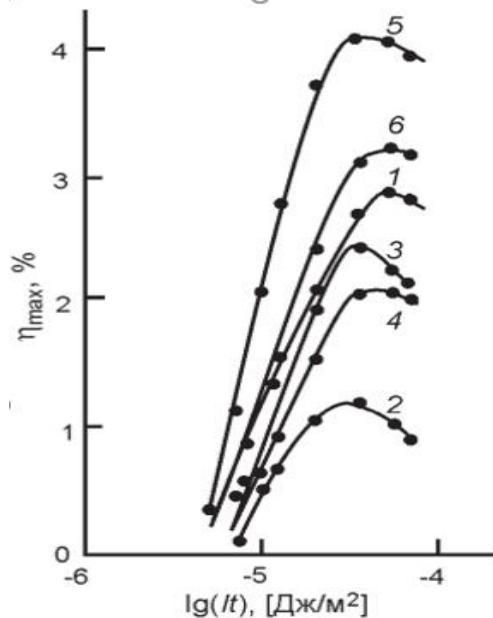


Рис.1.24 Графіки залежності η_{\max} від $\lg(I \cdot t)$ в ГРС з плівками CN1, CN2, CN3, CBrN1, CBrN2, CBrN3 з 3% мас. вмістом СВП33

На рис.1.24 представлений графік залежності η_{\max} від $\lg(I \cdot t)$. Початок зростання і досягнення η_{\max} припадає на значення часу, який пропорційний температурі розм'якшення. Це означає, що розвиток рельєфу поверхні ППК в процесі проявлення голограми відбувається за менших температур для ППК з меншою молекулярною масою замісників, що проявляється у ряді полімерів на основі CN1 – CN3 до CBrN1 – CBrN3, в яких молекулярна маса збільшується через наявність 3 атомів Br в складі карбазолільного замісника[30]. Це пояснюється тим, що зі зростанням маси замісників зростає жорсткість полімеру і погіршуються його реологічні властивості. Проте

неоднакову зміну η_{\max} при переході до бромвмісних полімерів неможливо пояснити

лише зміною молекулярної маси.

ППК	$M_{\text{COO, a.e.}}$	$T_{\text{разм, } ^\circ\text{C}}$	$\eta_{\max, \%}$	$t_{1/2, \text{ c}}$
CN1+3мас.%СВП31	623	55-61	2.7-2.9	0.40-0.60
CN2+3мас.%СВП31	623-646	59-65	1.0-1.1	0.20-0.30
CN3+3мас.%СВП31	646	62-70	2.1-2.2	0.10-0.15
CBrN1+3мас.%СВП31	863	71-80	2.2-2.3	0.10-0.15
CBrN2+3мас.%СВП31	863-1126	73-83	4.0-4.2	0.08-0.10
CBrN3+3мас.%СВП31	1126	83-91	3.0-3.2	0.04-0.05

Таблиця 1.1 Характеристики досліджуваних ППК і ГРС на їхній основі

В табл.1.1 представлені значення $t_{1/2}$, що вираховувалися з графіків кінетичної залежності падіння електричного потенціалу поверхні полімеру після опромінення. Швидкість падіння поверхневого потенціалу плівки менша для бромвмісних полімерів, що означає, що фотопровідність полімерів збільшується зі збільшенням частоти карбазолільних замісників, при якому зменшується середня відстань між ними, а отже і збільшується рухливість носіїв заряду. Збільшення швидкості розрядки поверхні полімеру при переході від карбазолільних полімерів до бромвмісних карбазолільних полімерів означає, що останні володіють більшою рухливістю нерівноважних носіїв заряду (дірок). Отже нерівномірність залежності η_{\max} от $MC + MN$ визначається суперпозицією реологічних та фотопровідних властивостей полімерів, в яких замісники (карбазоліли, галогеніди) виконують функцію центрів перенесення нерівноважних носіїв заряду[30]. При малих значеннях молекулярних мас полімери володіють хорошими реологічними властивостями, але невисокою фотопровідністю. Зі зростанням молекулярної маси погіршуються реологічні властивості, але збільшується фотопровідність. Також при цьому зростає T розм'якшення та збільшується час розрядки полімеру внаслідок його електропровідності.

1.5. Фоторефрактивний ефект

Фоторефрактивний ефект – зворотня зміна показника заломлення в об'ємі кристалу як всередині світлового пучка, так і в прилеглих областях. Цю зміну можна стерти шляхом нагріву, однорідного освітлення чи прикладання сильного електричного поля. Фоторефрактивний ефект представляє собою формування фазової дифракційної решітки під дією 2 інтерферуючих лазерних променів[31]. Ця решітка є зміщеною в просторі відносно світлих інтерференційних смуг. Зміщення призводить до того, що відбита від такої

решітки частина одного з променів (накачуючого) співпадає по напрямку і по фазі з іншим (сигнальним) променем. Відбита частина променя є протилежною по фазі до накачуючого пучка світла тому інтенсивність накачуючого пучка знижується. Фоторефрактивний ефект зумовлюється наявністю дефектів, що призводять до виникнення в забороненій зоні додаткових рівнів, які виступають донорами або акцепторами зарядів. При наявності світла носії заряду збуджуються у відповідну зону, де вони дрейфують, дифундують і знову захоплюються домішками або під дією світла відбувається тунелювання, тобто перескакування з пастки в пастку. За обох механізмів якщо ж кристал опромінюється безперервно то в решті-решт фотоіндуковані носії заряду перерозподіляються у відповідності з розподілом інтенсивності світлового поля. При вимкненні опромінення заряди частково залишаються локалізованими, тобто локалізовані носії заряду «запам'ятовують» світлову картинку[32]. Для спостереження фоторефрактивного ефекту необхідні такі умови:

- фоточутливість на даній довжині хвилі;
- існування центрів локалізації заряду;
- достатньо висока рухливість фотозбуджених носіїв.

Залежно від матеріалу спостерігаються значні відмінності в фоторефрактивному ефекті. В одному й тому ж матеріалі ефект суттєво залежить від довжини хвилі збуджуючого світла і температури а також від якості кристалів, характеру і концентрації домішок. Також величина фоторефракції залежить від попереднього опромінення матеріалу рентгенівським або гамма-випромінюванням[32]. Фоторефрактивний ефект можна використовувати для оптичного запису інформації в твердому тілі. В залежності від вибору матеріалу таке середовище буває реверсивним, або володіти «ефектом довготривалої пам'яті». Проте в окремих випадках фоторефрактивний ефект може бути лімітуючим фактором при практичному застосуванні[33]. Наприклад, при використанні електрооптичних та нелінійно-оптичних (НЛО) пристроїв у багатьох випадках необхідно обмежувати інтенсивність вхідного світлового пучка, оскільки кристали цих пристроїв при великих інтенсивностях світла проявляють фоторефрактивний ефект, що призводить до нестійкості робочих характеристик.

1.6. Фотодифузійний ефект

Фотодифузійний ефект (або ж ефект Дембера) представляє собою появу електричного поля і напруги на провіднику або напівпровіднику при освітленні однієї з його сторін. Носії заряду (електрони і дірки) за рахунок більшої рухливості дифундують з більш освітленої зони в затемнену. При

цьому у електронів більший коефіцієнт дифузії, ніж у дірок. Тому електрони швидше дифундують в менш освітлену зону. Це призводить до просторового розділення зарядів і виникнення електричного поля, спрямованого вглиб кристалу. Напруга виникає впоперек умовної пластини перпендикулярно до освітлюваної поверхні і пропорційна різниці рухливості між електронами і дірками: чим більша різниця тим більша і напруга[34].

Величина напруги Дембера за відсутності пасток і без врахування поверхневої рекомбінації носіїв заряду визначається формулою:

$$U = -\frac{D_n - D_p}{\mu_n + \mu_p} \int_0^l \frac{d\sigma}{\sigma},$$

де D_n - коефіцієнт дифузії електронів, D_p - коефіцієнт дифузії дірок, μ_n — рухливість електронів, μ_p — рухливість дірок, l — відстань від поверхні, що освітлюється до місця, де вже немає нерівноважних носіїв.

1.7. Методи записування голограм

1.7.1 Голографія. Принцип роботи. Ключові особливості. Види використовуваних джерел випромінювання

Голографія – набір методів для точного запису, відтворення і переформатування інформації. Суть методів полягає у одержанні об’ємних зображень предметів на фоточутливому матеріалі (середовищі) при дії когерентного електромагнітного випромінювання. Середовище (голограма) фіксує не зображення предмета, а амплітуду і фазу відбитої від нього світлової хвилі. Для запису голограми необхідно щоб на середовище одночасно потрапляли 2 когерентні світлові промені[36]:

- предметний (промінь, що був відбитий від записуваного об’єкта);
- опорний (що прямує безпосередньо від лазера).

Світло від обох пучків інтерферує, і створює на середовищі чергування темних і світлих смуг або ж інтерференційну картину. Величина амплітуди випромінювання фіксується на голограмі відповідним почорнінням фоточутливого матеріалу. Фазові величини можна зареєструвати при утворенні інтерференційної картини, що перетворює фазові величини у відповідні амплітудні. Якщо записану голограму опромінити світловими хвилями, близькими до опорної хвилі при записуванні, то вона перетворює ці хвилі в близькі до об’єктної, і можна побачити таке ж світло, що відбивалося від об’єкта запису.

Для записування голограми важливо, щоб довжини хвиль предметного і опорного променів збігалися один з одним і різниця їх фаз не змінювалася протягом всього часу запису. Цього можливо і зручно досягнути за допомогою лазерів – приладів, що випромінюють потужний пучок

когерентного електромагнітного випромінювання. Для запису товстих непрозорих предметів останнім часом застосовують пучки нейтронів, які на відміну від фотонів добре проходять через товщу матеріалів і при цьому не розсіюються, що дозволяє записувати товсті предмети з розгалуженою внутрішньою поверхнею[37].



Рис. 1.25 Інтерференційна картина створена за допомогою нейтронної голографії

1.7.2 Схеми запису голограм

Динамічна голографія

У динамічній голографії як середовище використовують середовища, в яких запис зображення (зміна показника заломлення та коефіцієнта поглинання відповідно до інтерференційної картини) відбувається безпосередньо під впливом світлового пучка без проявлення. Процеси запису і зчитування інформації відбуваються одночасно і взаємопов'язано, що зумовлює перетворення первинних хвиль[38].

Схема Лейта-Упатнієкса

В схемі Лейта-Упатнієкса лазерний промінь ділиться на 2 частини. Після цього промені розширюються за допомогою лінз і за допомогою дзеркал направляються на записуваний об'єкт і на середовище. При цьому обидва промені падають на середовище з одного боку. так формується пропускна голограма, для проявлення якої необхідне джерело світла з тією самою довжиною хвилі, з якою відбувався запис[36].

Схема Денисюка

За схемою запису голографії на тривимірному середовищі, розробленою у 1962 р. Денисюком Ю.М., промінь лазера розширюється лінзою і спрямовується дзеркалом на середовище. Частина променя, що пройшла через нього, висвітлює об'єкт. Відбите від об'єкта світло формує предметну хвилю, яка падає на фотосередовище з протилежної сторони від опорної хвилі світла. Фотосередовище для запису використовується таке, на якому записуються промені зі специфічною вузькою ділянкою світлового

спектру. Завдяки цьому зображення видно навіть при звичайному денному світлі або світлі лампи і можна записувати на одне середовище 3 голограми одного предмета червоним, зеленим і синім лазером, отримуючи кольорову голограму, яка майже не відрізняється від записуваного об'єкта. Дана схема вирізняється простотою і при застосуванні напівпровідникових лазерів (що мають малі розміри і розбіжний світловий пучок без використання лінз) складається лише з лазера, основи для кріплення, фотосередовища та об'єкту.

1.7.3 Реєструючі середовища

Параметри реєструючих середовищ

Голографія вимагає високої роздільної здатності фотосередовищ. Щоб отримати чітке зображення при використанні He-Ne (632 нм), Nd (532 нм) лазерів необхідно щоб середовища володіли роздільною здатністю до 6000 ліній на міліметр. За структурою середовища діляться на двовимірні (плоскі) та тривимірні (товсті). Для такої класифікації використовується критерій Клейна Q :

$$Q = \frac{2\pi\lambda d}{n\Lambda^2},$$

де λ — довжина хвилі; D — товщина шару; N — середній коефіцієнт заломлення шару; Λ — відстань між інтерференційними площинами. Товстими вважаються голограми у яких $Q > 10$, а тонкими коли $Q < 1$.

Галогенсрібні фотоматеріали

Основним фотоматеріалом для запису голограм є спеціальні фотопластинки на основі AgBr. За рахунок спеціальних присадок та спеціального механізму проявлення вдається досягти роздільної здатності понад 5000 ліній на міліметр, однак за це доводиться платити вкрай низькою чутливістю пластинки і вузьким спектральним діапазоном (точно підібраним під випромінювання лазера). Чутливість пластинок настільки низька, що їх можна виставити на кілька секунд під пряме сонячне світло без ризику засвічення.

Крім того, іноді застосовуються фотопластинки на основі біхромованої желатини, які володіють ще більшою роздільною здатністю, дозволяють записувати дуже яскраві голограми (до 90% світла перетворюється в зображення), проте вони ще менш чутливі, причому вони чутливі тільки в області коротких хвиль (синя і, меншою мірою, зелена ділянки спектра).

Деякі схеми запису дозволяють писати і на пластинках з меншою роздільною здатністю, навіть на звичайних фотоплівках з роздільною здатністю близько 100 ліній на міліметр, однак ці схеми мають масу обмежень і не забезпечують високої якості зображення.

Фотохромні кристали

Поряд з фотографічними дрібнозернистими галогенсрібними середовищами, широко застосовуються і так звані фотохромні середовища,

що змінюють спектр поглинання під дією записуючого світла. Ефективними серед фотохромних кристалів є лужно-галоїдні кристали, з яких найкращі результати були отримані на адитивно забарвлених кристалах КСІ. Голограми, записані на таких кристалах, досягають 40 % відносної дифракційної ефективності при теоретично можливій в даному середовищі 60 %. При цьому голограми в даному матеріалі вельми товсті (товщиною до декількох міліметрів, і можуть в принципі досягати одиниць сантиметрів). Голографічний запис в адитивно забарвлених кристалах КСІ базується на фототермічному F-X-перетворенні центрів кольору, тобто коалесценції одиночних аніонних вакансій в більші кластерні утворення розміром десятки нанометрів. При цьому голографічний запис в таких кристалах реверсивний (оборотній) і дуже стійкий за часом.

Також можливий голографічний запис за допомогою легування кристалів відповідної домішкою. Можливо використовувати для цієї мети ефект компенсаційного впливу введених в КСІ катіонних (іони Ca^{2+}) і аніонних (іони OH^-) домішок на процес фототермічного перетворення F-центрів. Показано, що просвітлення при цьому в максимумі смуги поглинання F-центрів досягає 90 % і не супроводжується утворенням центрів, які обумовлюють поглинання у видимій області спектра. Розроблено механізм такого впливу, заснований на фотохімічних реакціях, кінцеві продукти яких поглинають в УФ-діапазоні. Обґрунтовано, що ключову роль в розглянутому явищі відіграють бівакансії і комплекси $\text{Ca}^{2+} (\text{OH}^-)_2$ — катіонна вакансія. На основі отриманих результатів розроблена нова фотохромна система для формування голограм, заснована на ефекті компенсації впливу катіонних і аніонних домішок.

Сегнетоелектричні кристали

При голографічному записі, як реєструюче середовище широко використовуються сегнетоелектричні кристали – речовини, що володіють спонтанним дипольним електричним моментом в певному температурному діапазоні. В основному це ніобат літію — LiNbO_3 . Явище зміни показника заломлення під дією світла викликано електрооптичним ефектом. При запису голограм сегнетоелектричні кристали володіють тими ж перевагами, що і фотохромні матеріали. Крім того, після безлічі циклів "запис — стирання" не спостерігається ефекту втоми. Оскільки одержувані голограми є фазовими, їх дифракційна ефективність може бути на порядок вище, ніж у голограм на фотохромних матеріалах.

Однак, ці кристали володіють недоліками властивими фотохромним матеріалам. Основною проблемою в даному випадку є нестабільність голограм, що не фіксується на відміну від звичайних фотошарів. Інша складність полягає в низькій величині голографічної чутливості.

Голографічні фотополімерні матеріали

Інтенсивно розробляються реєструючі середовища на основі фотополімерних матеріалів, нанесених у вигляді аморфної плівки товщиною 10—150 мкм на скляну або плівкову підкладку. Фотополімерні плівки менш дорогі ніж кристали ніобіту літію, менш громіздкі і мають по суті велику величину зміни коефіцієнта заломлення, що призводить до більших значень дифракційної ефективності та більшої яскравості голограми.

Однак, з іншого боку ніобат літію, через його товщину, здатний зберігати великі обсяги інформації, ніж фотополімерні плівки товщина яких обмежена. Оскільки фотополімери не мають зернистої структури, то роздільна здатність такого матеріалу достатня для надщільного запису інформації. Чутливість фотополімера співставна з чутливістю фотохромних кристалів. Записані голограми є фазовими, що дозволяє отримувати високу дифракційну ефективність. Такі матеріали дозволяють зберігати інформацію тривалий час, стійкі до впливу температур, а також відрізняються поліпшеними оптичними характеристиками.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Об'єкти дослідження і обладнання

2.1.1 Об'єкти дослідження

Для досліджень було створено нові фоточутливі полімерні композиції (ФПК) на основі коолігомеру ГКБЕ (коолігомеру гліцидилкарбазолу та н-бутилгліцидилового етеру (4:1), $M_n = 1100$; $T_{\text{розм'якшення}} = 75 \text{ } ^\circ\text{C}$) в якості фотопровідної термопластичної матриці, сенсibiliзовані барвниками сквараїнового та мероціанінового ряду, формули яких наведено нижче.

1. Олігомер: ГКБЕ (соолігомер гліцидилкарбазолу з бутилгліцидиловим етером): $MM=151*n+130*m$, $T_{\text{розм}}=68-72 \text{ } ^\circ\text{C}$

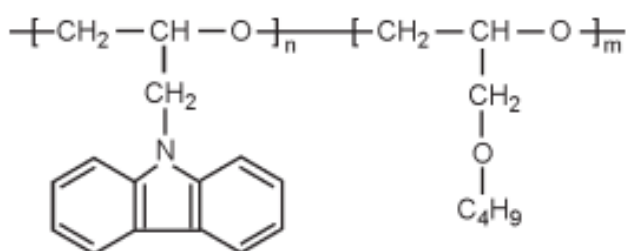


Рис.2.1 Структурна формула ГКБЕ

2. Розчинники:

- хлороформ (1,1,1-трихлорметан) $T_{\text{кип}}=334 \text{ K}$ $n_{\text{D}}^{20}=1.04$ (Виробництво: Merck)
- дихлорметан: $T_{\text{кип}}=313.5 \text{ K}$, $n_{\text{D}}^{20}=1.4242$ (Виробництво: Merck);
- 1,2-дихлоретан: $T_{\text{кип}}=360.6 \text{ K}$, $n_{\text{D}}^{20}=1.8$ (Виробництво: Merck);
- диметилсульфоксид ДМСО (Виробництво: Merck).

3. Барвники:

Сквараїнові:

- СК-1 (за IUPAC: (4Z)-2-[(E)-[1-(5-карбоксіпентил)-3,3-диметил-індолін-2-іліден]метил]-4-[[1-(5-карбоксіпентил)-3,3-диметил-індол-1-іум-2-іл]метилден]-3-оксо-циклобутен-1-олят)

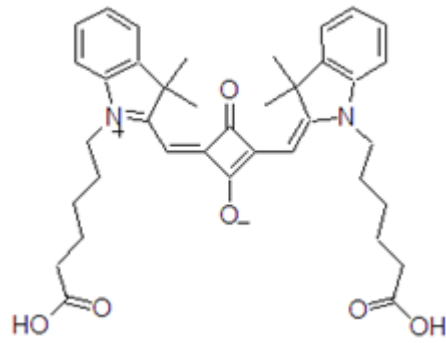


Рис.2.2 Структурна формула СК-1

- СК-2 (за IUPAC: дибромід (4Z)-2-[(E)-[3,3-диметил-1-[3-(триетиламоній)пропіл]індолін-2-іліден]метил]-4-[[3,3-диметил-1-[3-(триетиламоній)пропіл]індол-1-іум-2-іл]метилден]-3-оксо-циклобутен-1-олят)

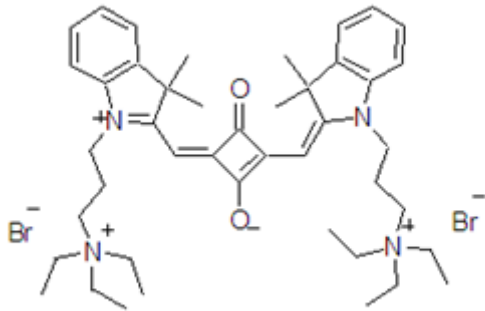


Рис.2.3 Структурна формула СК-2

- СК-3 (за IUPAC: піридин-1-іум 4-[(2E)-2-[[3Z)-3-[[1,1-диметил-3-(4-сульфонатобутил)бензо[e]індол-3-іум-2-іл]метилден]-2-оксидо-4-оксо-циклобутен-1-іл]метилден]-1,1-диметил-бензо[e]індол-3-іл]бутан-1-сульфонату)

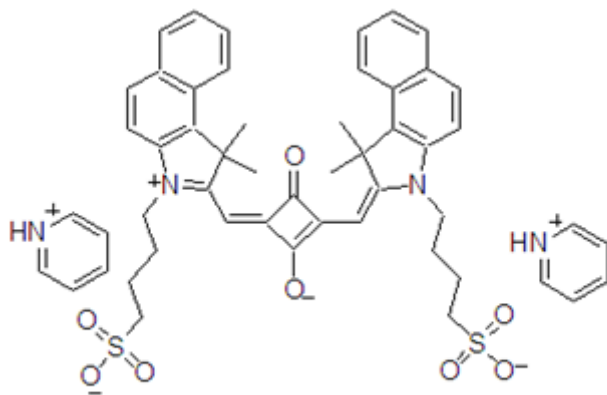


Рис.2.4 Структурна формула СК-3

Мериціанінові:

- МЦ-1 (за IUPAC: 6-[(2Z)-2-[(2E)-2-[2-хлор-3-[(2,2-диметил-4,6-діоксо-1,3-діоксан-5-іліден)метил]циклогекс-2-ен-1-іліден]етиліліден]-1,3-бензотіазол-3-іл]гексанова кислота)

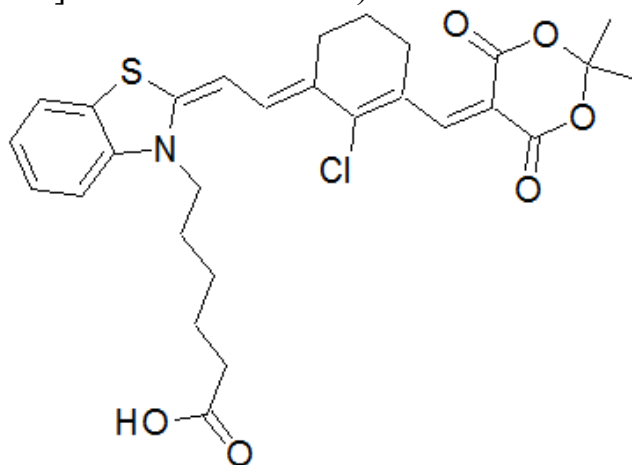


Рис.2.5 Структурна формула МЦ-1

- МЦ-2 (за IUPAC: 6-[(2Z)-2-[(2E)-2-[3-(2,2-диціановініл)-2-(N-феніланілін)циклопент-2-ен-1-іліден]етиліліден]-1,3-бензотіазол-3-іл]гексанова кислота)

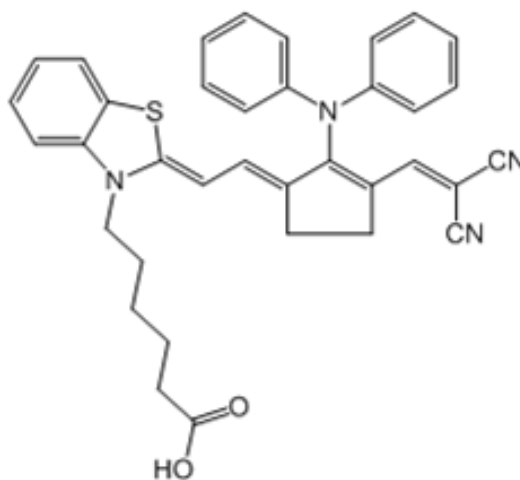


Рис.2.6 Структурна формула МЦ-2

Використаний коолігомер є відомою основою для фототермопластичних матеріалів, а барвники вибраних класів часто проявляють ярко виражений сольватохромізм і, крім того, можуть виступати в якості ефективних сенсibilізаторів фотопровідності в електрондонорних арил-вмісних оліго- та полімерних системах. Нами навмисно було вибрано скварайнові барвники, що містять у своєму складі йоногенні групи, щоб

додатково дослідити вплив наявності у структурі барвника таких заряджених груп на процеси фотогенерації та транспорту нерівноважних носіїв заряду в створених ФПК.

Коолігомер для досліджень було синтезовано (методом катіонної полімеризації з використанням етерату трифтористого бору в якості ініціатору) співробітниками наукової групи д.х.н., доц. Студзинського С.Л. на кафедрі хімії високомолекулярних сполук хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, а відповідні барвники-сенсibilізатори – було синтезовано завідувачкою лабораторії супрамолекулярної хімії Інституту Високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка Синюгіною А.Т.

2.1.2 Обладнання:

- скельця з нанесеним електропровідним шаром ІТО
- установка для нанесення плівок
- інтерференційний мікроскоп МП-4
- спектрофотометр ULAB 108UV
- запам'ятовуючий осцилограф Tektronix TDS1001B
- голографічна установка

2.2 Методи та методика

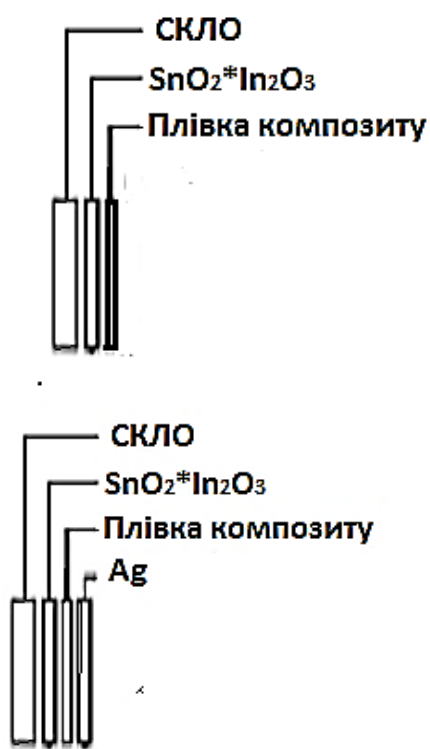
2.2.1 Методики виготовлення плівок складу барвник-полімер на поверхні скелець з ІТО

Плівки складу барвник-полімер готувалися 2 типів:

- 1) структури з вільною поверхнею плівку нанесені на скельця з електропровідним шаром ІТО ($\text{Sn}_2\text{O}_3:\text{In}_2\text{O}_3$);
- 2) сендвіч-структури, що складаються з плівки виготовленого фотополімерного композиту нанесеного на скляну підкладку, покриту ІТО та срібного електрода.

Вибір в якості електродів ІТО та срібла пов'язано з тим, що на срібному електроді при позитивній полярності (діапазон напруг 10^7 - 10^8 В/м) електроди були блокуючими для переміщення носіїв заряду в об'єм фотополімерного композиту та прозорими для виходу носіїв, що дозволяє досліджувати електро- та фотофізичні властивості ФПК без помітних ефектів посилення.

Концентрацію барвників змінювали в межах 10^{-2} % від маси плівки. Забарвлені плівки отримували висушуванням розчинів полімеру з барвником в хлороформі, дихлорметані чи дихлоретані политих та нанесених на поверхню скляних підкладок з ІТО. За рахунок леткості розчинника плівки швидко висушувалися і приймали свою форму. Їхня товщина, виміряна за допомогою інтерференційного мікроскопа МП-4 становила 1.2-1.5 мкм. При виготовленні сандвіч-структури срібні електроди наносились на поверхні полімерних плівок за допомогою електропровідної пасти Electrolube, яка використовується для нанесення контактів в електроніці.



1) Схема зразка з вільною поверхнею:
скляна підкладка – ІТО – плівка композиту

2) Схема зразка сандвіч-структури:
скляна підкладка – ІТО – плівка композиту – Ag

Рис.2.7 Схеми зразків, що використовували для досліджень

Електропровідний шар ІТО у зразках сандвіч-структури нанесений на скляну підкладку не суцільним шаром, а утворює вузьку «доріжку», на відміну від зразків з вільною поверхнею, де шар ІТО повністю (суцільно) вкриває скляну підкладку під плівкою ФПК.



Рис.2.8 Фотографія зразків з вільною поверхнею ФПК на основі ГКБЕ та барвників: 1- СК-1; 2- СК-2; 3- СК-3; 4- МЦ-1

Зразки з вільною поверхнею полімерної плівки використовували для вимірів спектрів оптичного поглинання і як середовища для запису оптичної інформації та фотovoltaїчних досліджень. Зразки сендвіч-структури використовували для вимірювання струмів електро- та фотопровідності.

2.2.2 Вимірювання спектрів оптичного поглинання

У плівок з вільною поверхнею проводилися вимірювання спектрів поглинання на спектрофотометрі ULAB 108UV в хвильовому діапазоні 350-800 нм.

2.2.3 Вимірювання в електрофотографічному режимі

Електрон- та фотопровідність фотополімерних композитів досліджувалися в електрофотографічному режимі методом фотозатухання поверхневого потенціалу з використанням коронного розряду при позитивно зарядженій поверхні полімерного композиту і слідкували за швидкістю спадання поверхневого потенціалу (темнового та фотоіндукованого) плівки в зразках з вільною поверхнею. На 1 етапі поверхня плівки заряджається в коронному розряді коли сама плівка знаходиться в сильному електричному полі. Після зарядки за допомогою модифікованого методу динамічного зонда Кельвіна ведеться спостереження за динамікою спаду електричного потенціалу зарядженої поверхні плівки без опромінення і при опроміненні світлом. Схема установки наведена на рис.2.9.

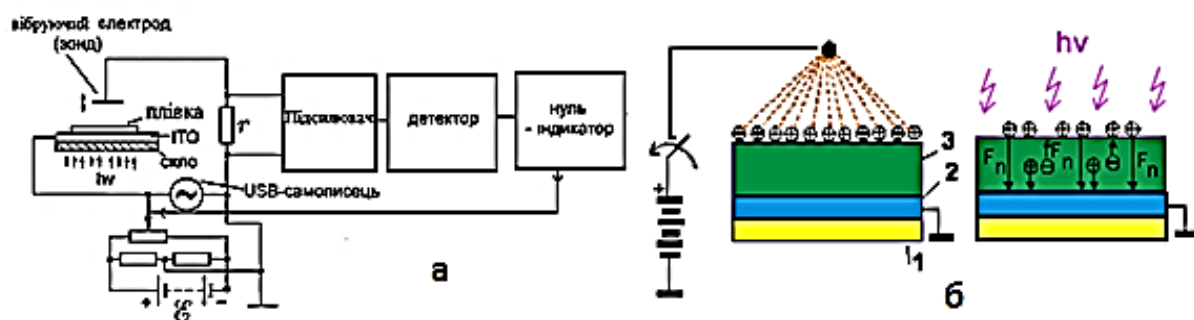


Рис.2.9 Схема експериментальної установки для зондових досліджень зміни електричного потенціалу поверхні фотополімерного композиту (а) та схема електрофотографічного експерименту (б)

2.2.4 Метод запису голограми фототермопластичним способом (ФТП)

Для даного методу використовувалися зразки з вільною поверхнею плівки складу полімер-барвник. Плівки (товщина 1.5 мкм) наносилися на скляні підкладки розміром 50x40 мм, покриті прозорим електропровідним шаром ITO з опором 20 Ом/квадрат. Робоча поверхня реєструючого середовища РС мала розміри 40x40 мм.

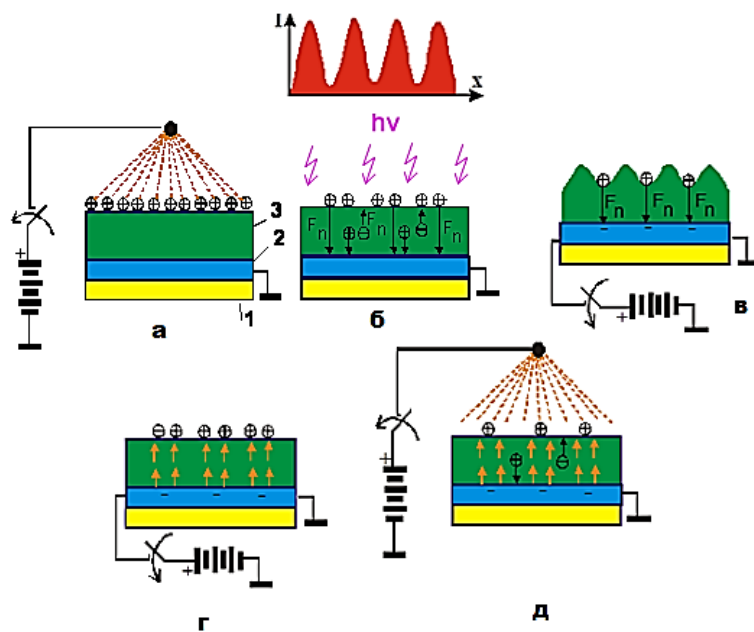


Рис.2.10 Схема фототермопластичного способу запису голограм: а – зарядка поверхні фотопровідної олігомерної плівки в коронному розряді; б – експонування; в – проявлення прихованого електростатичного зображення; г – стирання записаної голограми; д – зарядка поверхні фотопровідної олігомерної плівки в коронному розряді перед наступним циклом запису - стирання голограми.

Таке реєструюче середовище характеризується фотопровідними та термопластичними властивостями. Управління його роботою при записі голограм здійснюється за допомогою спеціально розробленої електронної установки. Для РС визначалося:

- максимально допустиме значення потенціалу, при якому не відбуваються локальні пробіи плівки;
- оптимальне значення струму зарядки, при якому не відбуваються локальні пробіи поверхні плівки при її бомбардуванні позитивними іонами.

Дані значення практично не залежать від початкової температури РС (+15-40⁰С) і складають 125 В/мкм і 1мкА/см². Також визначалося і автоматично підтримувалося значення оптимальної швидкості зростання температури біля 10⁶ град/с.

Реєстрація голограм складається з кількох послідовних стадій. Спочатку проводять рівномірну зарядку поверхні плівки в коронному розряді, що зводиться до осадження позитивних іонів на поверхню полімерної плівки. При цьому підбирають швидкість в процесі зарядки таким чином, щоб заряджена плівка була заряджена до максимально можливого значення потенціалу поверхні і при цьому відповідала моделі подвійного зарядженого шару з зарядами, розташованими на поверхні плівки та в електропровідному шарі. Після зарядки проводять реєстрацію голограми та її

проявлення. При реєстрації голограми через фотопровідність плівки відбувається модуляція поверхневої густини заряду і утворюється приховане електростатичне зображення. У зразках воно формується не тільки під час зарядки в коронному розряді, а й протягом експонування, що обумовлено утриманням фотогенерованих дірок у пастках, створених в об'ємі плівок поблизу молекул барвника. Проявлення прихованого зображення проводиться при нагріванні плівки до температури розм'якшення за рахунок тепла, яке виділяється з провідного шару при проходженні електричного імпульсу. При цьому електростатичні сили прихованого зображення деформують плівку, що перетворює приховане зображення на геометричний рельєф поверхні. Закріплення зображення голограми відбувається при охолодженні плівки до кімнатної температури після закінчення дії струму. Стирання такого зображення проводиться нагріванням полімерного композиту до в'язкотекучого стану, при якому відбувається розрівнювання утвореного рельєфу. Для цього через провідний шар треба пропустити імпульс потенціалу більшої тривалості, ніж імпульс потенціалу для проявлення. Після стирання голограми і охолодження плівки, її можна використовувати повторно для запису нової голограми. Для РС також визначалися смуга просторових частот $\Delta\omega$, оптимальна просторова частота ω_{opt} та відношення інтенсивностей опорного та об'єктного променів при реєстрації голограм. Для таких досліджень на РС записувалися голограми плоского хвильового фронту (ГПХФ) за допомогою напівпровідникового лазера з робочою довжиною хвилі 650 нм. У них могли контролювати значення дифракційної ефективності η (ДЕ), що визначалася в -1 порядку дифракції. Проявлення голограми починали від $T=293$ К для визначення максимального значення ДЕ до температури, що перевищує температуру стирання і забезпечує повне стирання утвореного геометричного рельєфу поверхні плівки.

Функцією сенсibiliзуючих добавок також є створення пасток для нерівноважних носіїв заряду задля забезпечення тривалого збереження прихованого електростатичного зображення. 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 проявлення і стирання зображення негативний об'ємний заряд не встигає релаксувати, оскільки енергія активації його релаксації (заряд захоплений пастками) більша за енергію активації релаксації поверхневого заряду. Якщо РС здатне зберігати такі зображення протягом тривалого часу, то його можна використовувати

для записування голограм в режимі плоского хвильового фронту. Приховане зображення утворюється під впливом просторово неоднорідного світла з інтенсивністю $I=I_{01}(1+m_1 \cdot \cos \cdot \Delta\omega \cdot x)$, що відповідає ГПХФ, і особливості формуються під дією процесів фотогенерації нерівноважних носіїв струму, їх переміщення 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 $\lambda=650$ 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% [12]. 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. При цьому в плівці аморфного молекулярного напівпровідника встановлюється режим квазістаціонарного струму насичення.

2.2.5 Методика записування амплітудних голограм плоского хвильового фронту методом «фотовипалювання»

Метод «фотовипалювання» представляє собою знебарвлення плівкового композиту в окремих точках, за допомогою чого записувалися амплітудні голограми плоского хвильового фронту. Схема методу показана на рис.2.11.

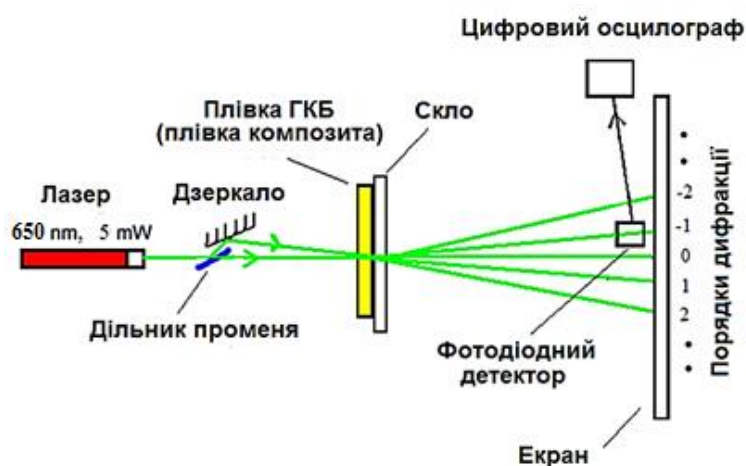


Рис.2.11 Схема експерименту, яка пояснює процес запису амплітудних голограм ПХФ методом «фотовипалювання»

Спочатку промінь лазера (червоний лазер з $\lambda_{\max} = 650$ нм і потужністю 5 мВт, $\omega = 400$ мм⁻¹) поділяється навпіл дільником променя, після цього одна частина потрапляє на дзеркало і потім обидві частини зводяться на фотополімерній плівці і утворена інтерференційна картинка запам'ятовується середовищем. Місця полімерного зразку, куди потрапляє світло з іншою інтенсивністю, будуть мати різне оптичне пропускання, і через це коефіцієнт

пропускання плівки буде промодульований вздовж її поверхні розподіленням інтенсивності записуваної світлової картинки – це буде представляти собою дифракційну ґратку (амплітудну голограму ПХФ).

2.2.6 Методика досліджень фотовольтаїчних властивостей ФПК

Визначення фотовольтаїчних характеристик проводилися у зразках з вільною поверхнею ФПК методом вимірювання потенціалу поверхні динамічним зондом (модифікований зонд Кельвіна) [21] за схемою, що відображена на рис.2.12

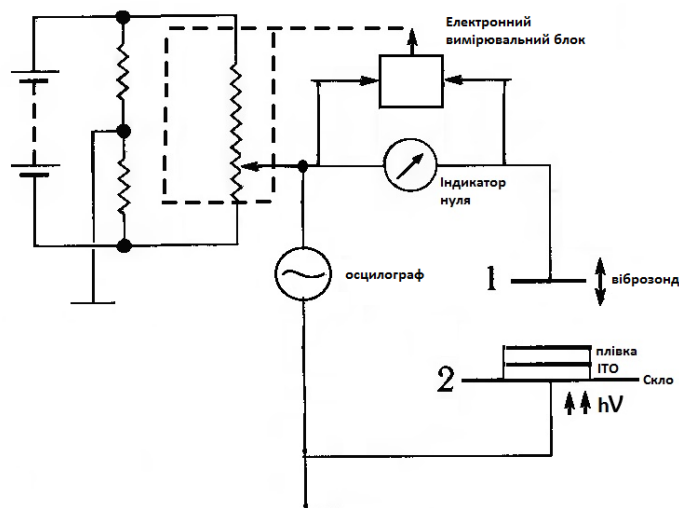


Рис.2.12 Схема експериментальної установки для фотовольтаїчних вимірювань модифікованим методом Кельвіна.

Вибір такої методики обумовлений відсутністю впливу контактної різниці потенціалів, яка виникає в зразках сендвіч-структури з електродами з різних матеріалів, на фотопроцеси в ФПК. Вимірювалися величина електричного потенціалу (V_{photo}) вільної поверхні плівки ФПК відносно електроду ІТО до опромінення, його зміни (V_{photo}) під час опромінювання з боку прозорого електропровідного шару ІТО, а також після вимкнення світла. Зондом виступала срібна пластинка діаметром 4 мм, частота коливання якої становила 4 кГц. Кінетику зміни V_{photo} в зразках із вільною поверхнею ППК плівки реєстрували за допомогою запам'ятовуючого осцилографу RIGOL DS1102E. Для опромінення зразків використовувалися ті ж самі напівпровідникові світлодіоди, що і в електрофотографічних експериментах. При дослідженні характеристик фотовольтаїчного відгуку V_{photo} у зразках з вільною поверхнею плівки ФПК методом Кельвіна опромінювання ППК відповідними світлодіодами здійснювалися в активну область зонда з боку скляної підкладки та прозорого ІТО-електрода. Усі вимірювання проводилися при кімнатній температурі 293 К, що відповідає робочій температурі використання полімерних композитів у оптоелектроніці.

2.2.7 Методика проведення фотодіелектричних досліджень

Фотодіелектричні дослідження проводилися зі зразками сендвіч-структури, де вимірювалися величини тангенсу кута діелектричних втрат $\text{tg } \delta$ та електричної ємності C (знаючи їх можна визначити ϵ' , ϵ'' та величину ефективною провідності γ_{τ}) та визначали їхню залежність від частоти f синусоїдальної змінної електричної напруги з амплітудним значенням $U=16\pm 0,25$ В без опромінення та при опроміненні в області поглинання азополімерів та ПК лінійно-поляризованим світлом. Частоту f варіювали в межах $100-10^5$ Гц.

З отриманих вимірювань обчислюємо величину $\Delta \text{tg} \delta_{\text{PH}} = \frac{\text{tg} \delta_{\text{PH}} - \text{tg} \delta_0}{\text{tg} \delta_0}$, де $\text{tg} \delta_0$ і $\text{tg} \delta_{\text{PH}}$ відповідно значення тангенсу кута діелектричних втрат до опромінення та після вмикання опромінення зразка лінійно поляризованим світлом, а також величину $\Delta C_{\text{PH}} = \frac{C_{\text{PH}} - C_0}{C_0}$, де C_0 і C_{PH} - відповідні значення величини електричної ємності. В якості джерела лінійно-поляризованого світла використовували напівпровідникові світлодіоди з максимумом випромінювання $\lambda = 455$ нм (інтегральна інтенсивність (I) світла випромінювання ~ 50 Вт/м²) або 610 нм і плівковий поляризатор. Для цих вимірів використовували стандартну мостову (компенсаційну) схему вимірювання діелектричних характеристик ПП та ПК (для вимірів в діапазоні частот 20 Гц – 300 кГц), на основі моста змінного струму типу Шерінга (TR-9701, ВНР) рис.2.13, але з дещо модифікованою коміркою для зразків, що була пристосована нами для вимірів при опроміненні лінійно-поляризованим світлом.

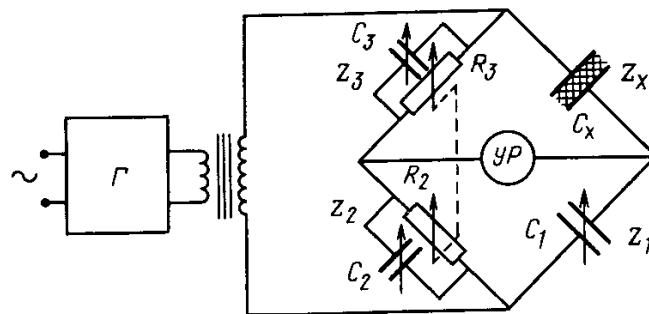


Рис.2.13 Схема моста змінного струму типу Шерінга (TR-9701, ВНР).

Для мосту Шерінга рівновага мостів досягається при рівності імпедансів протилежних плечей мосту:

$$Z_1 Z_3 = Z_2 Z_x$$

Величини тангенса діелектричних втрат та ємності вираховують за наступними рівняннями:

$$\text{tg} \delta_x = \omega R_2 C_2 \frac{\omega R_3 C_3}{1 + \omega^2 R_2 R_3 C_2 C_3} \approx \omega R_2 C_2$$

$$C_x = \frac{R_2 C_1 (1 + \omega^2 R^2 C_3^2)}{R_1 (1 + \omega^2 R_2 R_3 C_2 C_3)} \approx \frac{R_2 C_1}{R_3}$$

Таким чином, значення ємності зразка C_x відраховуються за шкалою зразкового конденсатора змінної ємності C_1 з урахуванням множників, що вказані на шкалі спареного резистора R_2 - R_3 , а значення $\text{tg}\delta_x$ вираховують за шкалою конденсатора C_2 з урахуванням тих же множників та частоти вимірів. На всіх частотах змінного електричного поля, на яких вели дослідження, вимірювалися як стаціонарні значення величин $\text{tg}\delta_0$ і $\text{tg}\delta_{PH}$ (в останньому випадку – після довготривалого опромінення ~ 80 - 240 хвилин, коли значення $\text{tg}\delta$ майже припиняли змінюватися і тому їх можна було вважати квазістаціонарними), так і кінетики зміни величини $\text{tg}\delta(f, t)$ в часі.

Кінетику фотоіндукованої зміни діелектричних параметрів ПП та ППК досліджували слідкуючи за розбалансом в часі мосту при опроміненні зразків, що відповідним чином відображалося на сигналі нуль-індикатора мостової схеми, який (сигнал нуль-індикатора) оцифровувався за допомогою вбудованого у схему цифрового мультиметру M-3640 D (з виходом на СОМ-порт) звідки виводився на комп'ютер, що був під'єднаний до схеми. (В якості джерела перемінної напруги використовували генератор ГСЗ-33).

Усі виміри, що наведені в експериментальній частині, були виконані при (кімнатній) температурі ~ 293 К, що відповідає робочому діапазону температур для практичного використання полімерних композицій у багатьох застосуваннях молекулярної оптоелектроніки.

2.2.8 Методика досліджень електрохромних властивостей

Для дослідження електрохромних властивостей створених ФПК у зразках з електропровідним шаром ІТО та вільною поверхнею ФПК вимірювали інтенсивність пропускання без та в умовах прикладеного зовнішнього постійного електричного поля E і визначали величину δD_E відносної зміни оптичного поглинання в електричному полі напруженістю E з використанням співвідношення $\delta D_E = \{D_E - D_0\}/D_0$, де D_E та D_0 - значення оптичної густини досліджуваного зразка відповідно після та до накладання на зразок зовнішнього електричного поля. Для цього спочатку вимірювали спектр оптичного поглинання зразка. Потім при безперервному опроміненні світлом в досліджуваній плівці ФПК створювали електричне поле, реєстрували зміну в часі інтенсивності оптичного поглинання (фактично при цьому реєстрували безпосередньо зміну оптичного пропускання зразка, а потім розраховували величину відповідної зміни оптичної густини) до його нового квазістаціонарного значення D_E . Після вимкнення електричного поля додатково слідкували за кінетикою відновлення сигналу інтенсивності оптичного поглинання до його початкового значення. Такі цикли вимірів повторювали кілька разів. Електричне поле E створюване в плівці ФПК характеризувалося величиною напруженості порядку $E \sim 10^8$ В/м і створювалося за допомогою коронного розряду в спеціальній комірці, подібній до вживаних нами в електрофотографічних експериментах.

РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Результати вимірювань спектрів оптичного поглинання

Спектри оптичного поглинання одержаних ФПК показані на рис.3.1. З них можемо побачити, що ФПК на основі мероціанінових барвників поглинають випромінювання в областях з коротшою довжиною хвилі ($\lambda < 600$ нм), ніж сквареїнові ($\lambda = 600-700$ нм). Це робить мероціанінові барвники придатними для роботи з ІАГ:Nd³⁺-лазером ($\lambda = 532$ нм), а сквареїнові барвники для роботи з напівпровідниковим лазером з робочою областю випромінювання 650 нм. При цьому кополімер ГКБЕ не впливає на спектри поглинання ФПК, оскільки його область поглинання знаходиться в ближньому УФ-діапазоні (200-400 нм). Це робить його зручним і практичним твердотільним середовищем для створення ФПК для використання у голографії.

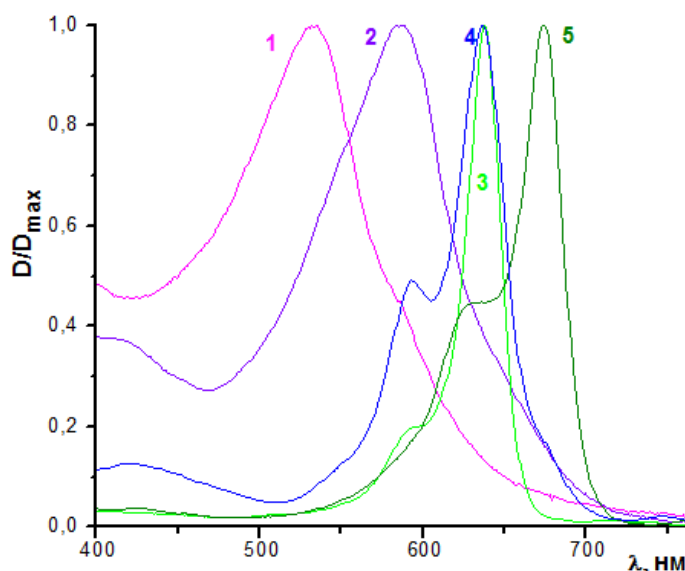


Рис. 3.1 Нормовані спектри оптичного поглинання плівки ФПК на основі ГКБЕ + 1 мас. % МЦ1 (1), ГКБЕ + 1 мас. % МЦ2 (2), ГКБЕ + 1 мас. % СК1(3), ГКБЕ + 1 мас. % СК2 (4) та ГКБЕ + 1 мас. % СК3 (5).

3.2 Результати дослідження електрохромних властивостей створених ФПК

Окрім цього за допомогою дослідження спектрів поглинання ми намагались дослідити електрохромні властивості одержаних ФПК. Для цього ми вимірювали спектри поглинання ФПК при дії зовнішнього електричного поля ЗЕП та без нього. Для вимірювання впливу зовнішнього електричного поля, зразок попередньо ставився в коронатор і по ньому пропускався заряд. Результати вимірювань показані на рис. 3.2 при дії зовнішнього електричного

поля (в якості різниці між поглинанням при дії електричного поля та без нього 1'-5') та початкових спектрів, яких ще не піддавали впливу ЗЕП (спектри 1-5).

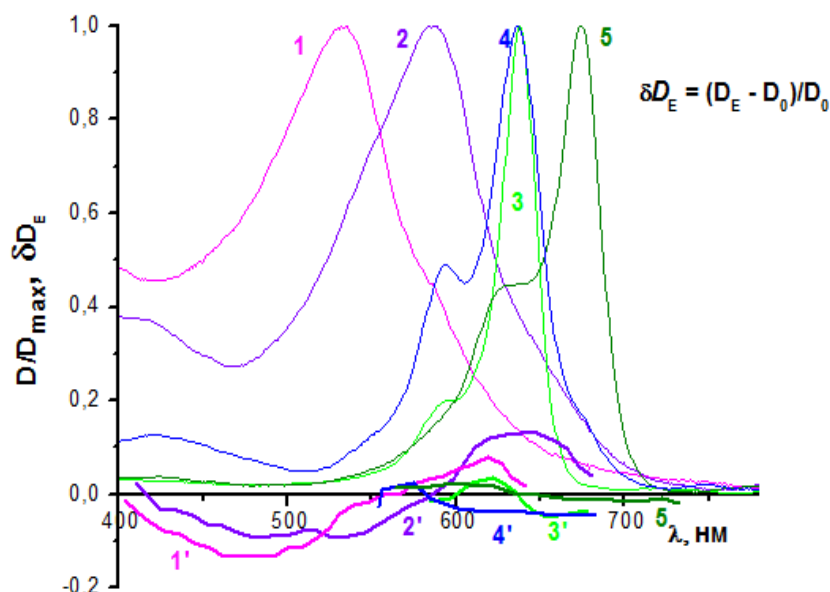


Рис. 3.2 Нормовані спектри оптичного поглинання (1 - 5) а також спектральні залежності відносної величини зміни оптичного поглинання в зовнішньому постійному електричному полі з напруженістю $E = 10^8 \text{ В/м}$ (1'-5') для плівок ФПК на основі ГКБЕ + 1 мас. % МЦ1 (1, 1'), ГКБЕ + 1 мас. % МЦ2 (2, 2'), ГКБЕ + 1 мас. % СК1 (3, 3'), ГКБЕ + 1 мас. % СК2 (4, 4') та ГКБЕ + 1 мас. % СК3 (5, 5').

Для всіх створених ФПК виявлено вплив зовнішнього електричного поля на спектри поглинання. Цей вплив проявляється після прикладання електричного поля в появі негативного ($\delta D_{E\text{min}}$) і позитивного ($\delta D_{E\text{max}}$) максимуму залежності $\delta D_E(\lambda)$ в діапазоні довжин хвиль, що відповідає довгохвильовим смугам поглинання досліджених барвників. Ця смуга обумовлена π - π^* -переходом, поляризованим уздовж довгої осі хромофору барвника. Після зняття електричного поля спектр поглинання відновлюється. При прикладанні і вимиканні електричного поля час зміни оптичної густини складає $\sim 1 \text{ с}$ і визначається постійною часу зарядки геометричної ємності досліджуваного зразка. При цьому в досліджуваних ФПК, сенсibilізованих мероціаніновими та скварайновими барвниками (рис.) характер спектральних змін під впливом зовнішнього електричного поля є різним. Для ФПК, сенсibilізованих мероціаніновими барвниками у зовнішньому електричному полі інтенсивність поглинання в короткохвильовій області смуг зменшується ($\delta D_E(\lambda) < 0$), а в довгохвильовій збільшується ($\delta D_E(\lambda) > 0$); для скварайнівмісних ФПК спостерігається протилежна тенденція.

Можна припустити, що дія зовнішнього електричного поля на спектри оптичного поглинання барвників обумовлена переважно його збурюючим впливом на електронну структуру хромофору. Для пояснення виявлених ефектів можна скористуватися раніше розробленими для поліметинових барвників симетричної та несиметричної будови модельними теоретичними уявленнями [22, 24, 27-29].

Перебування у зовнішньому електричному полі молекули барвника повинно призвести до зміщення електронної густини в хромофорі молекули від одного гетероциклічного ядра до іншого. Для мероціанінів, які мають несиметричну електронну будову, можна припустити значну симетризацію зарядів в хромофорі, внаслідок індукованого зовнішнім електричним полем вирівнювання зарядів термінальних груп за рахунок зміщення електронної густини вздовж поліметинового ланцюга в напрямку від більш акцепторного кінцевого хромофору барвника до більш донорного. У цьому випадку вібронні взаємодії в молекулі мероціанінового барвника послаблюються, переходи на вищі вібронні підрівні стають менш імовірними, тоді як ймовірність переходів в області 0-0 переходу зростає. В цьому випадку в спектрах поглинання зменшиться інтенсивність поглинання на короткохвильовому краю смуги поглинання і виростає на довгохвильовому. Оскільки в експерименті реалізується саме такий варіант (рис.3.3), то можна зробити висновок, що в основному стані досліджуваних мероціанінових барвників в електричному полі відбувається помітне вирівнювання зарядів кінцевих груп, що приводить до симетризації в розподілі зарядів в хромофорі. Для скварилієвих барвників, що характеризуються більшою симетрією електронної будови молекули в зовнішньому електричному полі спостерігається зворотня тенденція, що приводить до протилежних порівняно з мероціанінами спектральних ефектів. Для наочності обговорюваних ефектів на рис.3.3 нижче представлена схема енергетичних станів і переходів між ними, де S_1^{FC} - нестійкий збуджений франк-кондонівський стан; Q_1^{FC} , Q_0 - між'ядерні рівноважні координати відповідно у збудженому франк-кондонівському і основному станах (суцільні лінії); енергетичні стани і переходи між ними при прикладеному електричному полі зображені пунктирними лініями.

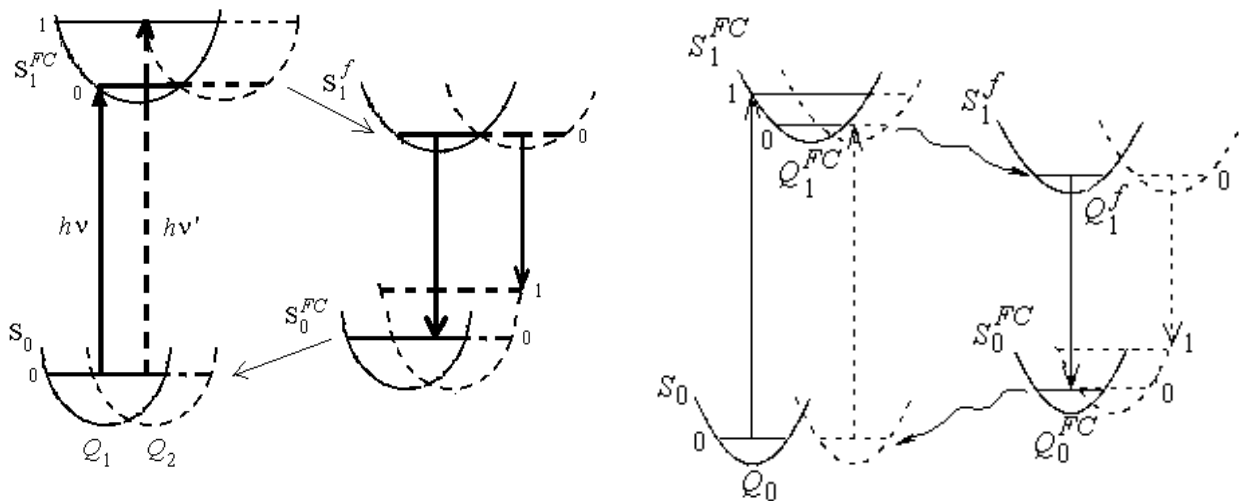


Рис.3.3 Модельні уявлення про електронні переходи в спектрах поглинання та флуоресценції молекул барвників у відсутності (суцільна лінія) та за наявності (пунктир) зовнішнього електричного поля. Зліва – схематично показаний вплив електричного поля на відносьне положення енергетичних термів сквараїнових барвників симетричної електронної будови, а праворуч – несиметричних мероціанінів.

Таким чином всі створені ФПК проявляють електрохромні властивості – при цьому найбільші електроіндуковані спектральні ефекти спостерігаються для ФПК, сенсibilізованих мероціаніновими барвниками (відповідні максимальні величини δD_E сягають 10-13%).

3.3 Результати вимірювань струмів електро- та фотопровідності в електрофотографічному режимі

Крім того, нами досліджувалися електро- і фотопровідність створених композицій в зразках з вільною поверхнею ФПК в електрофотографічних експериментах. Нижче наведені результати електрофотографічних досліджень створених плівкових систем (початковий поверхневий потенціал ± 150 В). **Рис.3.4** ілюструє кінетичні криві темного та фотоспаду поверхневого потенціалу зарядженої плівки ФПК при позитивному знаку заряду поверхні відповідної ППК («позитивна корона»).

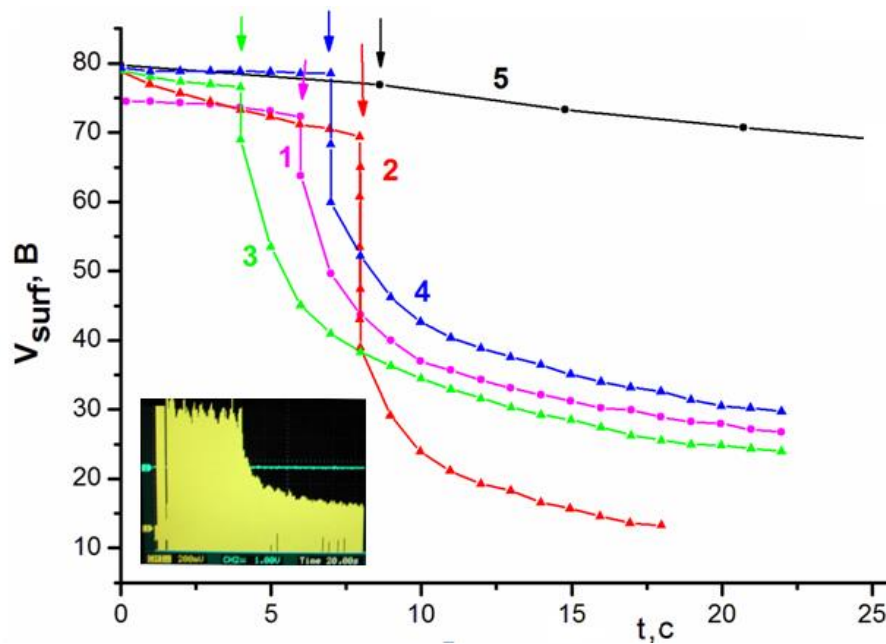


Рис.3.4 Кінетичні криві темнового та фотоспаду поверхневого потенціалу зарядженої плівки ФПК в електрофотографічному режимі в умовах «позитивної корони» для зразків з вільною поверхнею ФПК на основі ГКБЕ + 1 мас. % МЦ1 (1), ГКБЕ + 1 мас. % МЦ2 (2), ГКБЕ + 1 мас. % СК1 (3), ГКБЕ + 1 мас. % СК2 (4) та ГКБЕ + 1 мас. % СК3 (5). Стрілками позначені моменти початку опромінення. На вставці осцилограма кінетики темнового і фотоіндукованого спаду потенціалу зарядженої поверхні зразка досліджувані ФПК на основі ГКБЕ + 1 мас.% СК-1 при опроміненні світлом білого світлодіода, $I = 40 \text{ Вт/м}^2$ для позитивного знаку поверхневого потенціалу.

Про електро- і фотопровідні властивості ФПК можна судити по швидкості спаду електричного потенціалу поверхні зарядженої плівки ФПК (швидкості зтікання поверхневого заряду) відповідно без опромінення $(dV_{\text{surf}}/dt)_{\text{dark}}$ (див. початкові ділянки на відповідних осцилограмах та кривих рис.3.3 та рис.3.4) і при опроміненні світлом з області поглинання барвників-сенсibilізаторів відповідних ФПК $(dV_{\text{surf}}/dt)_{\text{PH}}$, як це можна бачити з осцилограми та відповідних кривих фотоспаду на **рис. 3.4**.

Як впливає з цих (**рис.3.4**) експериментів - створені ФПК характеризуються невисокою темною і досить помітною фотопровідністю. Останнє впливає з різкого зростання швидкості спаду потенціалу при опроміненні ФПК (**рис.3.4**).

Таким чином, з наших експериментів, а також з попередніх досліджень систем на основі ГКБЕ сенсibilізованих барвниками нашого типу впливає, що всі створені нами ФПК проявляють внутрішній фотоефект і є **фотонапівпровідниками**.

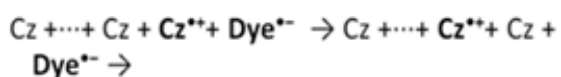
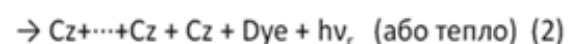
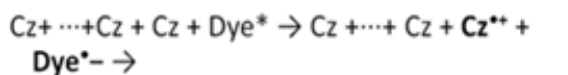
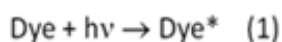
Виходячи з цього факту та з урахуванням раніше розроблених модельних уявлень про процеси фотогенерації, рекомбінації та транспорту носіїв заряду в аморфних молекулярних напівпровідниках, можна запропонувати наступні можливі схеми фотогенерації заряду в досліджуваних плівкових ФПК.

Сенсибілізований фотоэффект - після фотозбудження молекули барвника може відбутися захоплення ним електрону з карбазолільного фрагмента олігомерної матриці або релаксація барвника назад в незбуджений стан. В випадку фото індукованого захоплення електрону барвником утворюється так звана гемінальна електрон-діркова пара (далі ЕДП) (рівняння 1 на схемі). Утворена гемінальна ЕДП може потім або рекомбінувати (у відповідності з рівнянням 2) або дисоціювати з утворенням рухомих вільних нерівноважних носіїв заряду (рівняння 3-4). При цьому ВЗМО карбазолільних ядер формують зону транспорту нерівноважних фотогенерованих дірок, а НВМО молекул барвника - зону транспорту фотогенерованих електронів.

Крім сенсибілізованого барвником в олігомерній матриці фотоэффекту в створених ФПК можлива також реалізація власної фотогенерації носіїв заряду барвником (рівняння 5-7). На користь останнього свідчить той факт, що досліджені барвники в компактному вигляді також проявляють фотовольтаїчний ефект при опроміненні їх світлом з області їх поглинання, тобто здатні до фотогенерації заряду навіть в чистому вигляді. Крім того, для скварайнових барвників характерною є власна фотогенерація в відповідних агрегатах та асоціатах, до утворення яких в полімерних матрицях зазначені барвники схильні вже при вмісті < 1 мас. % [25].

Можливі схеми фотогенерації в створених ФПК:

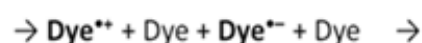
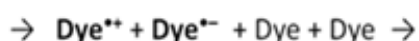
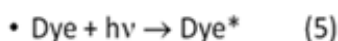
• I. Сенсибілізована фотогенерація носіїв заряду в ФПК:



або

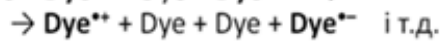
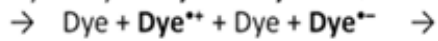


II. Власна фотогенерація барвника:



(6)

або



(7)

3.4 Результати досліджень фотовольтаїчних властивостей ФПК

Нами виявлено що всі створені ФПК, проявляють фотовольтаїчний ефект при опроміненні їх світлом з області поглинання відповідного барвника-сенсibilізатора. Фотовольтаїчний відгук у досліджуваних системах досліджували за допомогою модифікованого методу Кельвіна.

В таблиці 1 наведено результати фотовольтаїчних досліджень в створених ФПК.

Табл. 1 Фотовольтаїчні характеристики досліджених фотопровідних полімерних композитів.

Тип ФПК	V_{ph} мВ, $I=50$ Вт/м ²			
	$\lambda_{опр}=420$ нм	$\lambda_{опр}=540$ нм	$\lambda_{опр}=650$ нм	білий
ГКБЕ+1%(мас.) СК-1	+330	+315	+255	+360
ГКБЕ+1%(мас.) СК-2	+180	+195	+195	+180
ГКБЕ+1%(мас.) СК-3	<+40	<+40	<+60	<+70
ГКБЕ+1%(мас.) МЦ-1	+110	+80	+80	+130
ГКБЕ+1%(мас.) МЦ-2	+160	+120	+1200	+145

Виходячи з спектральних залежностей фотовольтаїчного відгуку можна припустити, що виявлений ефект має фотодифузійну природу [26].

Як можна бачити в червоній області спектру найкращі результати отримані для систем на основі СК-1,2 та МЦ-2, а найменші величини фотовольтаїчного відгуку – для ФПК, сенсibilізованої сквараїновим барвником СК-3, що містить в складі своїх молекул від’ємно заряджені йоногенні групи.

Слід також зазначити, що плівки на основі чистого ГКБЕ без домішок барвників не проявляють фотовольтаїчних властивостей при їх опроміненні світлом видимого діапазону.

3.5 Результати проведення фотодіелектричних досліджень

Як і слід було очікувати, внаслідок фотопровідності всі створені ФПК проявляють також і фотодіелектричний ефект при опроміненні їх світлом з області поглинання відповідного барвника-сенсibilізатора. Як можна бачити з результатів електрофотографічних та фотовольтаїчних досліджень у всіх випадках ФПК сенсibilізовані сквараїном СК-3 проявляють найгірші результати. Останнє пов’язувалося нами з наявністю в молекулі зазначеного сквараїну негативно заряджених йоногенних груп, що з одного боку перешкоджають виходу позитивно зарядженого носія заряду (дірки) з молекули барвника в процесі фотогенерації і тим самим значно знижують

ефективність останнього процесу, а з іншого – сприяють утворенню в безпосередній близькості від молекули барвника як центру фотогенерації додаткових пасток для фотогенерованих дірок в об'ємі плівки ФПК. Останнє припущення також підтверджується даними фото діелектричних досліджень відповідних ФПК, а саме тим, що як було нами виявлено в ході подібних досліджень, зазначені ФПК після попереднього опромінення світлом з області поглинання барвника СК-3 (наприклад в ході фотовольтаїчних або електрофотографічних експериментів) спроможні до індукованої опроміненням ближнього ІЧ-діапазону (випромінення ІЧ-світлодіоду з $\lambda_{\text{ІЧ}} \sim 875$ нм) фотодіелектричної релаксації з вивільнення захопленого пастками в об'ємі ФПК фотогенерованого заряду. Сказане ілюструють експериментальні частотні залежності відповідного фотодіелектричного ефекту в зазначених ФПК наведені на **рис. 3.5** та **рис. 3.6**. Описаний факт є додатковим свідченням наявності в ФПК зазначеного типу помітної кількості додаткових енергетичних пасток для фотогенерованих носіїв заряду порівняно з іншими дослідженими ФПК.

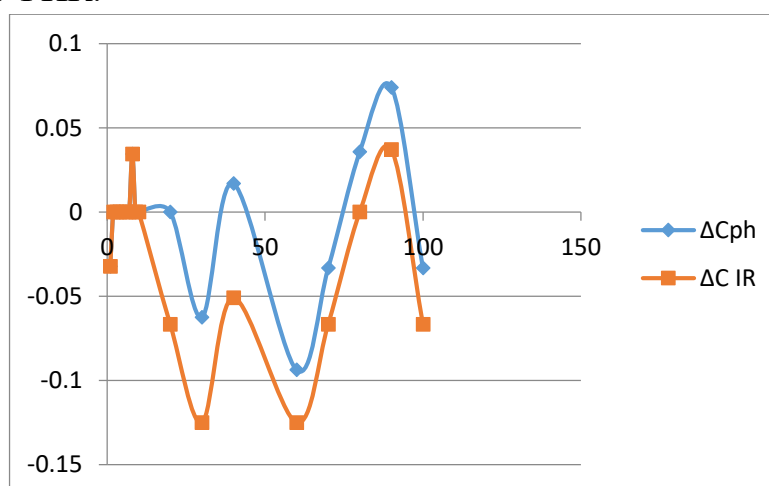


Рис.3.5 ІЧ-індукована релаксація (вивільнення) захопленого пастками в об'ємі ФПК фотогенерованого заряду (система ГКБЕ + 1 мас.% СКЗ)

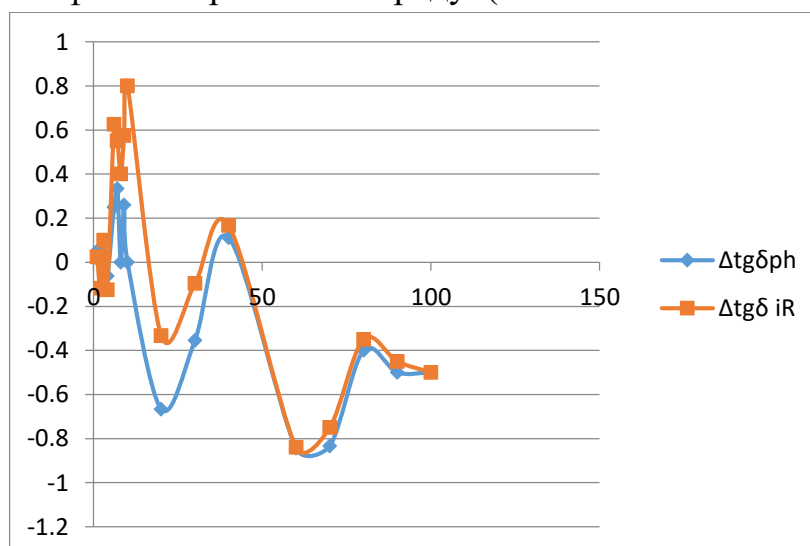


Рис.3.6 ІЧ-індукована релаксація (вивільнення) захопленого пастками в об'ємі ФПК фотогенерованого заряду (система ГКБЕ + 1 мас.% СКЗ)

3.6 Результати дослідження інформаційних властивостей ФТП-голограм

У всіх створених ГРС нам вдалося здійснити фототермопластичний голографічний оптичний запис. На рис. наведеному нижче в якості ілюстрації представлено фотографію відновленої голограми плоского хвильового фронту, записаної в ГРС на основі ГКБЕ + 1 мас.% МЦ-2 за допомогою червоного напівпровідникового лазера з $\lambda_{\text{irr}} = 650$ нм і потужністю 5 мВт, $\omega = 400$ мм⁻¹ при відношенні інтенсивностей опорного і об'єктного променів 1:1. (Товщина плівки ГРС при цьому складала 1 мкм).



Рис.3.7 Відновлена голограма плоского хвильового фронту (ПХФ), записана в плівці ФПК на основі ГКБЕ + 1 мас.% МЦ-2. Для запису використовувався напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі випромінювання 650 нм і потужністю 5 мВт, $\omega = 400$ мм⁻¹ при відношенні інтенсивностей опорного і об'єктного променів 1:1. (Товщина ФПК 1 мкм)
Стрілками показані перші порядки дифракції, $\eta = 0,15\%$.

Нижче наведена експериментальна осцилограма ФТП-еволюції дифракційної ефективності в циклі запис-стирання голограми ПХФ, записаної в плівці ГРС на основі ГКБЕ + 1 мас.% СК-1.

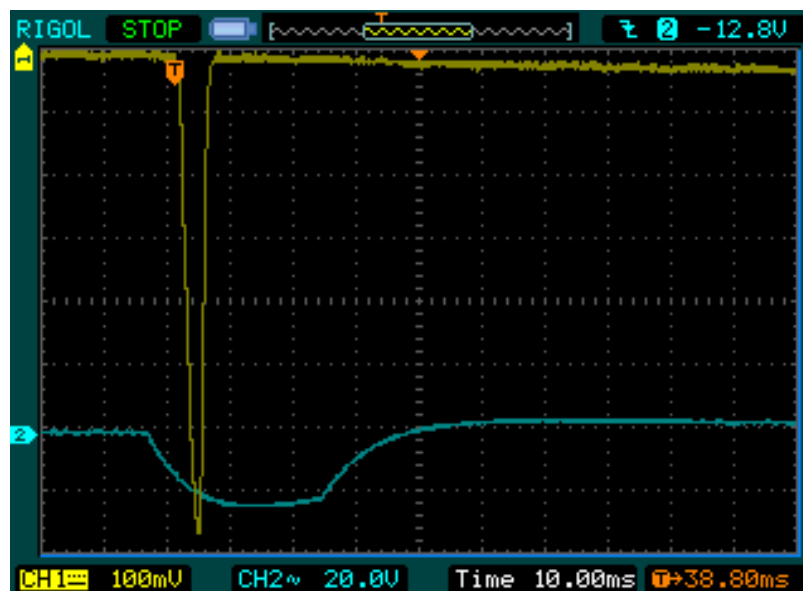


Рис.3.8 Фотографія отриманої в ФТП-експерименті осцилограми еволюції дифракційної ефективності в циклі запис-стирання голограми плоского хвильового фронту (ПХФ), записаної в плівці ФПК на основі ГКБЕ + 1 мас.% СК-1. Для запису використовувався напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі випромінювання 650 нм і потужністю 5 мВт, $\omega = 400 \text{ мм}^{-1}$ при відношенні інтенсивностей опорного і об'єктного променів 1:1. (Товщина ФПК 1 мкм), в максимумі $\eta = 0,1\%$.

В таблиці 2 наведені максимальні досягнуті в наших експериментах по ФТП-запису в створених плівкових ГРС величини дифракційної ефективності η ($\omega = 400 \text{ мм}^{-1}$).

Табл.2 Значення η (дифракційна ефективність) досліджених ФПК в умовах ФТП-експерименту

Тип ФПК	η (дифракційна ефективність) %
ГКБЕ+1%(мас.) СК-1	0,35
ГКБЕ+1%(мас.) СК-2	0,29
ГКБЕ+1%(мас.) СК-3	0,02
ГКБЕ+1%(мас.) МЦ-1	0,45
ГКБЕ+1%(мас.) МЦ-2	0,85

Видно, що найбільші значення η досягнуто для мероціанін-вмісних ГРС, що відповідає вищому рівню фотопровідності в зазначених системах, порівняно з ФПК, сенсibilізованими сквараїнами, що містять несприятливі для процесів фотогенерації та транспорту заряду йоногенні групи, і узгоджується з даними електрофотографічних досліджень відповідних ФПК. Величина максимальної досягнутої в наших експериментах дифракційної ефективності

для скварайн-вмісних ГРС зменшується в ряду ГРС з СК-2 > ГРС з СК-1 > ГРС з СК-3, що в принципі узгоджується з поступовим зростанням величини від'ємного заряду на йоногенних групах молекули скварайнового барвника при переході від СК-2 до СК-1 і потім до СК-3, оскільки як доведено нашими експериментами створені ФПК характеризуються переважно дірковим типом провідності [30].

Використовуючи виявлений нами для створених нами мероціанін-вмісних ФПК ефект повільного фотознебарвлення нам вдалося методом фотовипалювання здійснити в відповідних ФПК також нереверсивний запис амплітудних голограм плоского хвильового фронту з низькими (порівняно з випадком ФТП-голограм) величинами дифракційної ефективності. Результати відповідних досліджень для всіх отриманих ФПК зведено в таблиці 3

Таблиця 3 Інформаційні характеристики досліджених ФПК в умовах голографічного запису методом фотовипалювання.

Тип ГРС	η (дифракційна ефективність)
ГКБЕ + 1% (мас.) СК-1	-
ГКБЕ + 1% (мас.) СК-2	-
ГКБЕ + 1% (мас.) СК-3	-
ГКБЕ + 1% мас. МЦ-1	0,07 %
ГКБЕ + 1% (мас.) МЦ-2	0,11 %

ВИСНОВКИ

1. Створено нові фотопровідні олігомерні композиції на основі олігомеру ГКБЕ, сенсibilізовані барвниками мероціанінового та скварайнового типу.
2. Показано, що всі створені в роботі плівкові композити проявляють фотопровідні і фотовольтаїчні властивості при опроміненні їх світлом з області поглинання барвника-сенсibilізатора.
3. Показано, що всі створені плівкові композиції проявляють електрохромні властивості, які є найбільш вираженими для ФПК, сенсibilізованих барвниками мероціанінового типу. Виявлені електро-чутливі спектральні ефекти інтерпретовано зміною ймовірності вібронних переходів внаслідок перерозподілу електронної густини в хромофорі в основному і збудженому станах барвника в зовнішньому електричному полі.
4. Показано, що створені композиції можуть бути використані, як фактор-чутливі реверсивні голографічні реєструючі середовища для фототермопластичного способу запису голограм, а створені мероціанін-вмісні композиції також як середовища для нереверсивного запису голограм методом фотовипалювання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Monk, P. S., Mortimer, R. J., & Rosseinsky, D. R. (1996). Electrochromism: Fundamentals and Applications *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 1816. *Journal of the American Chemical Society*, 118(43), 10678–10678. doi:10.1021/ja9654488
2. P. M. S. Monk, R. J. Mortimer and D. R. Rosseinsky *Electrochromism and Electrochromic Devices* / Cambridge University Press -2007 -ISBN: 978-0-521-82269-5 –
3. Fink, J. K. (2014). Poly(amide-imide)s. *High Performance Polymers*, 321–341. doi:10.1016/b978-0-323-31222-6.00014-5
4. Pockels, F. (1894). *Goettinger Abhandl* (in German). Vol. 39.
5. Pockels, F. (1906). *Lehrbuch der Kristalloptik* (in German). Leipzig. [Bibcode:1906lekr.book....P](#).
6. ["Electro-Optics Properties of KH₂PO₄ and Isomorphs"](#) . Information Sheet. Cleveland Crystals, Inc. 1976.
7. Weinberger, P. (2008). ["John Kerr and his Effects Found in 1877 and 1878"](#) . *Philosophical Magazine Letters*. **88** (12): 897–907. / [Bibcode:2008PMagL..88..897W](#).
[doi:10.1080/09500830802526604](#). [S2CID 119771088](#).
8. Melnichuk, Mike; Wood, Lowell T. (2010). "Direct Kerr electro-optic effect in noncentrosymmetric materials". *Phys. Rev. A*. 82 (1): 013821. [doi:10.1103/PhysRevA.82.013821](#).
9. I.I. Davidenko, N.A. Davidenko, N.G. Chuprina V.A. Pavlov, E.V. Mokrinskaya 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)
10. Dautremont-Smith, W. C. (1982). Transition metal oxide electrochromic materials and displays: a review. *Displays*, 3(1), 3–22. doi:10.1016/0141-9382(82)90061-0
11. Dautremont-Smith, W.C., Green, M., Kang, K.S. *Electrochim Acta* 22 (1977) 751
12. Kraft, A. (2018). *Electrochromism: a fascinating branch of electrochemistry*. *ChemTexts*, 5(1). doi:10.1007/s40828-018-0076-x
13. Inzelt G (2012) *Conducting polymers—a new era in electrochemistry*, 2nd edn. Springer Verlag, Berlin
14. Frenkel J. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors // *Phys. Rev.* - 1938. - V.54, N8. - P.647.

15. Agranovich V. Excitations in organic solids // New York, Oxford University Press Inc., 2008.
16. Bounds P, Petelenz P., Siebrand W. Charge-transfer excitons in anthracene crystals. A theoretical investigation of their optical absorption and thermal dissociation // Chem. Phys.- 1981.- V.61, N3.- P.303.
17. Bounds P., Siebrand W. Charge-transfer excitons in anthracene crystals and their role in optical charge carrier generation // Chem. Phys.Lett.- 1980.- V.75, N.3.- P.414.
18. Wardle B. Principles and Applications of Photochemistry // United Kingdom, John Wiley and Sons, Ltd, 2009.
19. Pope M., Swenberg C.E. Electronic processes in organic crystals // Oxford, Clarendon Press, 1982.
20. Helmstreit W., Baumann H., Diener G. Precursor of charge carrier photogeneration in a sensitized organic photoconductor studied using fluorescence quenching // J. Photochem. Photobiol., A.- 1990.- V.52, N1.- P.179
21. Studzinsky S.L. Photoelectric Properties of Photoconducting Composites Based on Non-Photoconducting Polymers Doped by Triarylmethane and Xanthene Dyes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2014**, 589 (1), 183–194.
22. Davidenko N.A., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Studzinsky S.L., Pavlov V.A., Chetyrkin A.D., Chuprina N.G. The effect of an electrostatic field on the photoluminescence and photoconductivity of polymer films doped by cationic polymethine dyes with end groups with different electron-donating properties. // Optics and Spectroscopy, 2009, v.106, N2, p.229-237.
23. Davidenko I.I., Davidenko N.A. Polymeric Composites: Their Application in Electro-Optics and Polarization Holography. In book: Organic Polymers: Advances in Research and Applications. Tomos Fisher (Editor). // Nova Science Publishers, Inc., NY, USA, 2019, 186 p. Chapter 1. (ISBN-13: 978-1536148640, ISBN-10: 1536148644).
24. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Kulinich A.V., Studzinsky S.L. Effect of concentration of anionic polymethine dye in poly-N-epoxypropylcarbazole polymer film composite on the spectral-luminescent properties and photoconductivity. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2012, 98, 271-274.
25. Davidenko N.A., Ishchenko A.A. Structure and photoelectric characteristics of functional polymers and of compositions based on them. *Theoretical and Experimental Chemistry*, Vol. 38, issue 2, 2002, pp. 88-108. DOI: 10.1023/a:1016088000862.

26. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Ishchenko A.A., Kravchenko V.V., Mokrinskaya E.V., Studzinsky S.L., Tonkovieva L.S. Photoelectric properties of the photoconducting film composites based on ferrocenyl- and carbazoyl-containing oligomer doped with polymethine dye. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **2016**, 47 (4), 360-366.
27. Davidenko N.A., Zabolotny M.A., Ishchenko A.A. Electronic absorption spectra of symmetric cationic dye in constant electric field. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, volume 61, issue 1-2, 2005, pp. 213-218. DOI: 10.1016/j.saa.2004.04.020
28. Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Davidenko N.A., Pavlov V.A., Chuprina N.G. The Effect of a Constant Electric Field on the Absorption Spectra of Polymethine Dyes. *Theoretical and Experimental Chemistry*, Vol. 37, issue 1, 2001. PP. 1-7. DOI: 10.1023/a:1010477820650.
29. Davidenko N.A., Get'manchuk Yu.P., Mokrinskaya E.V., Gumenyuk L.N., Pavlov V.A., Chuprina N.G., Kuranda N.N., and Khutoryny S.V. Croconium dye as a sensitizer of photothermoplastic holographic media for the near-IR region. *Journal of Optical Technology*, Vol. 75, issue 3, 2008, pp. 182-186. DOI: 10.1364/JOT.75.000182.
30. 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)
31. J. Frejlich (2007). *Photorefractive materials: fundamental concepts, holographic recording and materials characterization*. ISBN 978-0-471-74866-3.
32. Peter Günter, Jean-Pierre Huignard, ed. (2007). *Photorefractive materials and their applications*. ISBN 978-0-387-34443-0.
33. Pochi Yeh (1993). *Introduction to photorefractive nonlinear optics*. Wiley series in pure and applied optics. ISBN 0-471-58692-7.
34. Moss, T. S., Pincherle, L., & Woodward, A. M. (1953). Photoelectromagnetic and Photodiffusion Effects in Germanium. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 66(9), 743–752. doi:10.1088/0370-1301/66/9/304
35. <https://physicsworld.com/a/neutron-holograms-image-the-interiors-of-objects/>
36. <http://physicsworld.com/cws/article/news/2016/nov/01/neutron-holograms-image-the-interiors-of-objects>
37. Зозюк М.О. Формування тривимірного зображення в нелінійному середовищі / М.О.Зозюк // На правах рукопису. – 2019 – С.14-21

38. Голографія / В. М. Білоус // Енциклопедія Сучасної України [Електронний ресурс] / Редкол.: І.М. Дзюба, А.І. Жуковський, М.Г. Железняк [та ін.]; НАН України, НТШ. – К.: Інститут енциклопедичних досліджень НАН України, 2006. – Режим доступу: <https://esu.com.ua/article-25436>