

Київський національний університет імені Тараса Шевченка



Хімічний факультет

Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

Солодухи Ганни Анатоліївни

**Фотопровідні властивості голографічних реєструючих середовищ на основі
фероценілвмісних коолігомерів нафтигліцидилового етеру,
сенсibilізованих скварилієвим барвником**

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:

к.х.н., доцент Студзинський С. Л.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Савченко І.О.

“ ___ ” _____ 2020 р.

Київ — 2020

АНОТАЦІЯ

Солодуха Ганна Анатоліївна

Фотопровідні властивості голографічних середовищ на основі фероценілівмісних коолігомерів нафтилгліцидилового етеру, сенсibilізованих скварилієвим барвником

Кваліфікаційна робота бакалавра присвячена створенню та дослідженню нових фотонапівпровідних олігомерних голографічних реєструючих середовищ для фототермопластичного запису оптичної інформації. Створено нові фоточутливі плівкові голографічні реєструючі середовища на основі фотопровідних коолігомерів 2-нафтилгліцидилового етеру та бутилгліцидилового етеру, а також 2-нафтилгліцидилового етеру та гліцидил(2-фероценоіл)бензоату з різним вмістом фероценілівмісного мономеру, сенсibilізованих скварилієвим барвником. Досліджено їх спектральні, фотопровідні та інформаційні властивості. Виявлено зростання голографічної чутливості і фотопровідності реєструючих середовищ при збільшенні вмісту фероценільних фрагментів в плівках коолігомерів. Виявлений ефект пояснюється впливом іонів фероценію на швидкість синглет-триплетної конверсії в фотогенерованих зарядових парах, що обґрунтовано дослідженням та аналізом залежності фотоструму від величини зовнішнього магнітного поля в створених середовищах. Запропоновано феноменологічну модель впливу наявності фероценільних фрагментів в структурі коолігомеру на фотопровідність досліджуваних олігомерних плівок.

Ключові слова: фоточутливі забарвлені олігомерні плівкові композиції, коолігомери, фотопровідність, голографічні реєструючі середовища, електрон-діркові пари, синглет-триплетна конверсія.

Науковий керівник: к.х.н. Студзинський С.Л.

SUMMARY

Solodukha Ganna

Photoconductive properties of holographic recording media based on ferrocenyl-containing cooligomers of naphthyl glycidyl ether sensitized with squaraine dye

The thesis deals with preparation and investigation of new photoconducting oligomeric photothermoplastic holographic recording media. The new photosensitive thin film holographic recording media based on squaraine dye-sensitized photoconductive 2-naphthyl glycidyl ether - butylglycidyl ether cooligomer and 2-naphthyl glycidyl ether - glycidyl 2-[ferrocenoyl] benzoate cooligomers with different ferrocenyl-containing monomer content have been prepared. Their spectral, photoconductive and informational have been investigated. It has been found that holographic sensitivity and photoconductivity of the films go up with the ferrocenyl groups content increase. This phenomenon has been explained by the influence of ferrocenium cations on the rate of singlet-triplet conversion in the photogenerated electron - hole pairs and has been grounded by analysis of the dependence of photocurrent on external magnetic field. The phenomenological model of ferrocenyl fragments influence on the photoconductivity of the oligomer films has been suggested.

Key words: photosensitive colored oligomeric film compositions, cooligomers, photoconductivity, holographic recording media, electron-hole pairs, singlet-triplet conversion.

Supervisor: PhD, Studzinsky S.L.

Зміст

| | |
|--|----|
| Вступ | 5 |
| РОЗДІЛ 1 Огляд літератури | 7 |
| 1.1 Зразки і матеріали, що використовуються для ФПК | 7 |
| 1.2 Вимоги до фотоелектричних властивостей ФПК | 11 |
| 1.2.1 Середовища для голографії та електрографії | 11 |
| 1.2.2 Середовища для фотоелектричних перетворювачів ФПК | 13 |
| 1.2.3 ФПК для фоторефрактивних середовищ | 14 |
| 1.3 Електронні процеси в ФПК, пов'язані із їх будовою | 14 |
| 1.3.1 Фотогенерація електрон -діркових пар | 14 |
| 1.3.2 Особливості механізму фотогенерації носіїв заряду. Екситони Френкеля та СТ-стани | 19 |
| 1.3.3 Рекомбінація носіїв заряду | 20 |
| 1.4 Фотохромні сполуки для застосувань голографії | 21 |
| | |
| РОЗДІЛ 2 Експериментальна частина | 25 |
| 2.1 Об'єкти досліджень | 25 |
| 2.2 Методики виготовлення зразків | 26 |
| 2.3 Методи дослідження | 28 |
| 2.3.1 Вимірювання спектрів оптичного поглинання | 28 |
| 2.3.2 Методика вимірювань величин струмів електро- та упровідності | 28 |
| 2.3.3 Метод запису голограми фототермопластичним способом | 30 |
| 2.3.4 Методика фотодіелектричних досліджень | 34 |
| 2.3.5 Методика вимірювань впливу зовнішнього магнітного поля на фотопровідність досліджених ФПК | 36 |
| | |
| РОЗДІЛ 3 Результати та обговорення | 37 |
| 3.1 Вимірювання спектрів оптичного поглинання | 37 |
| 3.2 Вивчення електро- і фотопровідності | 38 |
| 3.3 Схема фотогенерації | 40 |
| 3.4 Вплив зовнішнього магнітного поля на ефект фотопровідності | 42 |
| 3.5 Фотодіелектричні дослідження | 45 |
| 3.6 Інформаційні властивості | 47 |
| Висновки | 49 |
| Список літератури | 50 |

ВСТУП

Фотопровідні полімерні композити (ФПК) на основі нафтильованих олігомерів із добавками органічних барвників можуть бути використані в електрографічних та голографічних реєструючих середовищах (ГРС), фотоелектричних перетворювачах сонячної енергії, електролюмінесцентних пристроях [1-5]. Широке застосування таких ФПК пов'язано з наявністю в ланцюгах відповідних олігомерів бічних нафтильних замісників, що створюють енергетичну зону транспорту нерівноважних дірок [1]. Фотопровідність ФПК у видимій області світла забезпечується добавками органічних барвників, молекули яких після поглинання енергії світла здатні до фотогенерації нерівноважних носіїв заряду. Раніше встановлено [1], що механізм фотогенерації носіїв заряду в ФПК складається з двох стадій. На першій стадії фотогенерації, після поглинання молекулою барвника кванта світла ($h\nu$), відбувається перехід електрона з валентної орбіталі нафтильного фрагменту на молекулу барвника, в результаті чого утворюється кулонівськи-зв'язана електрон-діркова пара (ЕДП). На другій стадії фотогенерації ЕДП дисоціює в результаті переходів електронних вакансій (дірок) між сусідніми нафтильними замісниками вздовж напрямку силових ліній зовнішнього електричного поля. Конкуруючим дисоціації процесом є аннігіляція ЕДП, яка викликана взаємним притягуванням різнойменних носіїв заряду, що знаходяться в синглетному (S) спіновому стані. Якщо ЕДП з якоїсь причини [6,7] переходить в одну з 3-х можливих триплетних (T_0 , T_- , T_+) станів, то ймовірність дисоціації зростає. На синглет-триплетні переходи в ЕДП може впливати зовнішнє магнітне поле, або локальні поля високоспінових частинок [8-11], які знаходяться поблизу ЕДП. В останньому випадку такими частинками можуть бути металлокомплекси, що містять магнітні атоми [12]. Магнітними властивостями володіють залізоорганічні сполуки, наприклад похідні фeroцену ($Fe(C_5H_5)_2$) в окисненій формі з високоспіновим іоном Fe^{3+} ($S = 5/2$) [13-16]. Раніше [17] була зроблена спроба застосування плівок фeroценвмісних олігомерів в ГРС, але результат

виявився не задовільним з ряду причин, і зокрема через невисоке поглинання плівок на довжині хвилі світла, що випромінює гелій-неоновий лазер. Саме тому метою нашої роботи було створення нових забарвлених магніточутливих фототермопластичних голографічних реєструючих середовищ на основі фотопровідних фероценілвмісних коолігомерів β -нафтилгліцидилового етеру з різним вмістом ферроценільних фрагментів та порівняльне дослідження особливостей їх фотопровідних та інформаційних властивостей, а також магнітозалежних ефектів фотопровідності.

РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

БУДОВА ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОТОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ (ФПК)

Утворення під дією світла (фотогенерація) вільних носіїв електричного заряду, які рухаються в зовнішньому електричному полі і не взаємодіють між собою є ключовим моментом в ефекті фотопровідності. При величезній різноманітності органічних сполук, які здатні поглинати видиме світло, вибір центрів фотогенерації носіїв заряду в аморфних молекулярних напівпровідниках (АМН) є окремим завданням, тому що не завжди інтенсивне поглинання світла супроводжується ефективною фотогенерацією, яка визначається ймовірністю електронних переходів між збудженим центром фотогенерації і молекулами, по яких відбувається транспорт. На даний час зібрано багато експериментального матеріалу, що дозволяє узагальнити і систематизувати спостережувані фотоелектричні ефекти в ФПК і прогнозувати властивості для новостворюваних речовин і матеріалів.

1.1 Зразки і матеріали, що використовуються для ФПК

Зразки які використовують на практиці як середовища для ФПК, як правило, містять тверду підкладку з діелектричного матеріалу (рисунок 1), на яку послідовно нанесені такі шари : електропровідний контакт **1** з роботою виходу E_{F1} , ФПК, електропровідний контакт **2** з роботою виходу E_{F2} . Іноді, наприклад, в середовищах для електрографії і голографії [1,2] контакт **2** може бути відсутнім, а його роль для створення зовнішнього електричного поля в ФПК товщиною L виконує електричний заряд іонів, які знаходяться на поверхні плівки ФПК за допомогою коронного газового розряду.

Для ФПК, які застосовуються на практиці молекули двох речовин в твердому розчині утворюють зони транспорту електронів і дірок, а молекули третьої речовини являють собою центри фотогенерації і / або рекомбінації

носіїв заряду.

На рисунку 1 схематично представлена діаграма енергетичних рівнів зон транспорту електронів, дірок і центрів фотогенерації, де зона 1 утворена нижніми вільними молекулярними орбіталями (НВМО) молекул з акцепторними властивостями, які знаходяться на відстані $R_n = N_a^{-1/3}$ один від одного (N_a — концентрація акцепторних молекул в АМН), зона 2 утворена вищими зайнятими молекулярними орбіталями (ВЗМО) молекул з донорними властивостями, які знаходяться на відстані $R_p = N_d^{-1/3}$ один від одного (N_d — концентрація донорних молекул в ФПК).

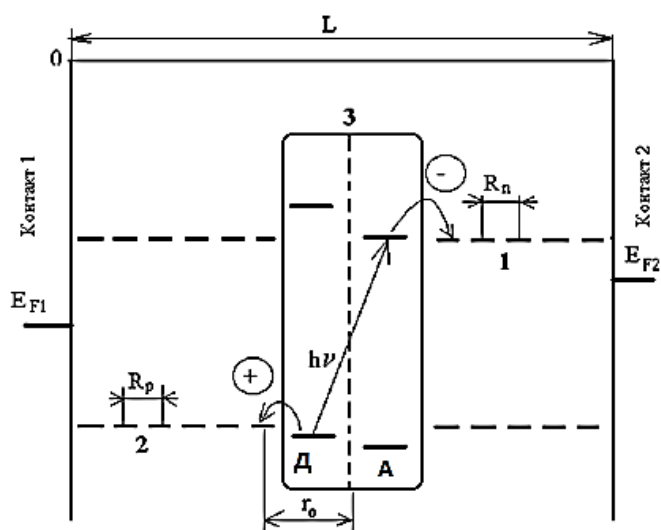


Рисунок 1 - Діаграма енергетичних рівнів , де 1 — зона транспорту електронів, 2 — зона транспорту дірок, 3 — центри фотогенерації та /або рекомбінації , які на рисунку представлені 2 молекулами

Носії з негативним електричним зарядом представляють собою неспарені електрони на НВМО акцепторних молекул, що утворюють зону транспорту електронів. Носії з позитивним електричним зарядом - це позитивно заряджені вакансії на ВЗМО донорних молекул, утворюють зону транспорту дірок. Рух дірок – це рух позитивно заряджених вакансій ВЗМО[1].

Електронні рівні молекул, що утворюють зону транспорту, не розщеплені і залишаються локальними. Передбачається, що густина ймовірності неспареного електрона на відповідній молекулярній орбіталі в молекулі

пропорційна модулю квадрата хвильової функції, експоненціально спадає з відстанню. Електронні переходи між молекулами здійснюються по тунельному механізму. Імовірність цих переходів залежить від відстані між молекулами з відповідних зон транспорту, як $R_n^2 \exp(-2R_n/a_n)$ для електронів і $R_p^2 \exp(-2R_p/a_p)$ для дірок. При цьому радіуси локалізації хвильових функцій електронів (a_n) на акцепторних молекулах і дірок (a_p) на донорних молекулах можуть відрізнятись. Перенесення носіїв заряду в зоні транспорту здійснюється в результаті тунельних переходів електронів між локальними електронними рівнями молекул. Для більшості застосовуваних ФПК [1-3, 4-9] характерна емпірично встановлена [6] залежність рухливості (швидкість руху в одиничному електричному полі) електронів (μ_n) і дірок (μ_p) у відповідних зонах транспорту від напруженості зовнішнього електричного поля (E) і температури (T):

$$\mu_n \sim R_n^2 \exp(-2R_n/a_n) \exp(- (W_{0n} - \beta E^{1/2})(1/T - 1/T_0)/k_B), \quad (1)$$

$$\mu_p \sim R_p^2 \exp(-2R_p/a_p) \exp(- (W_{0p} - \beta E^{1/2})(1/T - 1/T_0)/k_B), \quad (2)$$

де W_{0n} та W_{0p} – енергії активації рухливості електронів і дірок при $E = 0$, β - коефіцієнт, чисельно співпадає з постійною Пула-Френкеля [2], k_B - постійна Больцмана, T_0 - температура, при якій перетинаються екстрапольовані в область великих T експериментальні графіки залежностей $\lg(\mu_n)$ і $\lg(\mu_p)$ від $1/T$, виміряні для різних E . Оскільки, перший із співмножників в (1) і (2) подібний до виразу для ймовірності тунельного переходу електрона між локалізованими станами, а другий – виразу для ймовірності подолання носієм заряду потенційного бар'єру, створюваного протилежно зарядженим центром при його русі в зовнішньому електричному полі, то транспорт носіїв заряду в зонах транспорту можна представити таким, який включає дифузію всередині молекул і тунелювання між цими молекулами.

Збуджений стан центру фотогенерації характеризується незаповненими граничними орбіталями, а саме наявністю по одному електрону на ВЗМО і НВМО. Утворення електрон-діркової пари (ЕДП) відбувається в результаті

міжмолекулярних електронних переходів: електрон може перейти з НВМО збудженого центру фотогенерації на НВМО молекули акцептора, а на незаповнену ВЗМО центру фотогенерації може перейти електрон з валентної орбіталі молекули донора. При поглинанні кванта світла центром фотогенерації електрон і дірка виявляються вже розділеними всередині цього центру і можуть його покинути, переходячи у відповідну зону транспорту і утворюючи кулонівськи-зв'язану (гемінальну) ЕДП з початковою відстанню r_0 між зарядами в ній (рисунок 1). Квантовий вихід утворення ЕДП (Φ_0) визначається внутрішньо-молекулярною конверсією і інтерконверсією молекули центру фотогенерації; співвідношенням енергій ВЗМО і НВМО цього центру з енергіями відповідних молекулярних орбіталей молекул, що утворюють зони транспорту електронів і дірок. Носії заряду в ЕДП далі можуть або розійтися на великі відстані, створюючи тим самим вільні нерівноважні носії фотопровідності, або рекомбінувати в центрі фотогенерації. Для ФПК, які використовуються на практиці квантовий вихід (η) фотогенерації вільних носіїв заряду може бути представлений емпірично встановленою залежністю [1]:

$$\eta \sim \Phi_0 R_n R_p \exp(-R_n/\alpha_n - R_p/\alpha_p) \exp(-(W_{0PH} - \beta E^{1/2})(1/T - 1/T_0)/k_B), \quad (3)$$

де W_{0PH} - енергія активації фотогенерації вільних носіїв заряду при $E = 0$, T_0 - температура, при якій перетинаються екстрапольовані в область великих T експериментальні графіки залежностей $\lg(\eta)$ від $1/T$, виміряні для різних E .

В рамках моделі двостадійного процесу фотогенерації носіїв через утворення ЕДП і її дисоціацію, величину W_{0PH} можна ототожнити з енергією кулонівської взаємодії між електроном і діркою в ЕДП.

Нерівноважні носії заряду в об'ємі плівки ФПК, рухаючись в напрямку електричних контактів, можуть бути захоплені на локальні енергетичні стани-пастки. При цьому час життя нерівноважних носіїв заряду збільшується. Пастки утворюються таким чином: для дірок - молекулами з меншим значенням потенціалу іонізації, ніж потенціал іонізації молекул із зони транспорту дірок; для електронів - молекулами з більшою енергією спорідненості до електрону, ніж спорідненість до електрона молекул із зони

транспорту електронів, а також молекулами з великим дипольним моментом або локалізованим електричним зарядом. Крім того, нерівноважні носії заряду, які утворилися в різних центрах фотогенерації можуть зійтися поблизу центру фотогенерації/рекомбінації, утворивши тим самим контактну ЕДП, і рекомбінувати один з одним в цьому центрі[2].

Зазначені загальні закономірності фотогенерації і транспорту носіїв заряду проявляються в ФПК з різними типами барвників, які є центрами поглинання світла і фотогенерації. Ефективність фотогенерації носіїв заряду істотно залежить від електронної будови барвника.

1.2 Вимоги до фотоелектричних властивостей ФПК

1.2.1 Середовища для голографії та електрографії

Для електрографії та для фототермопластичного (ФТП) способу запису голограм ФПК повинні володіти хорошими реологічними властивостями [10]:

- мати високий електричний опір як в твердому, так і в розм'якшеному стані, щоб накопити під час зарядки великий електричний заряд для подальшого формування прихованого зображення (робочі значення напруженості електричного поля в плівці повинні становити не менше $10^8 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ і не дати релаксувати електричним силам при переході плівки в розм'якшений стан при проявленні прихованого зображення;
- мати значну фотопровідність у видимій та ближній ІЧ-областях спектра для забезпечення задовільної світлочутливості при утворенні прихованого зображення;
- зберігати записану інформацію без її спотворення до наступного режиму запису;
- швидко нівелювати вплив попереднього експонування при відновленні початкового стану ФПК для наступного режиму запису.
- запам'ятовуючі середовища повинні бути термопластичними і мати невисокі значення в'язкості при температурах прояви прихованого зображення

для зменшення механічного опору процесу деформування плівки при перетворенні прихованого зображення в геометричний рельєф поверхні.

При використанні реєструючих середовищ в системах з монохроматичним записом (наприклад для голографічної інтерферометрії [11]) максимальна фотопровідність повинна бути на довжині хвилі світла джерела (лазера), який використовується і бути відсутнім на інших довжинах хвиль для усунення впливу, який знижує фоточутливість і відношення сигнал / шум.

Такої сукупності суперечливих вимог не відповідали відомі напівпровідникові матеріали. Тому для реалізації фототермопластичного способу реєстрації стали аморфні органічні плівки, які володіють вище переліченими властивостями. Сенсibiliзуючі добавки на основі органічних сполук відіграють роль центрів поглинання світла, центрів фотогенерації носіїв заряду і в деяких випадках сприяють транспорту неосновних носіїв заряду - електронів [1]. Такі сполуки задовольняють вище перелічені вимоги і задовольняють ФПК з низькою власної іонної і електропровідністю, високою рухливістю нерівноважних електронів і дірок, високим квантовим виходом фотогенерації ЕДП і вільних носіїв струму, мінімальною можливістю гемінальної та об'ємної рекомбінації і захопленням носіїв на пастки. Відповідно до залежностей (1-3) ці вимоги здійсненні шляхом зменшення R_n і R_p , збільшення α_n і α_p , зменшення W_{OPH} . Зменшення відстаней між молекулами з відповідних зон транспорту і відповідно збільшення рухливості носіїв заряду досягається в результаті вибору полімерів і олігомерів, в яких донорні і / або акцепторні фрагменти входять в основний ланцюг. Збільшення α_n і α_p досягається при збільшенні делокалізації НВМО і ВЗМО відповідних фрагментів, по яких відбувається транспорт носіїв.

Слід відмітити, що є можливість збільшення фотопровідності ФПК за рахунок створення агрегатів органічних барвників [2, 12, 13]. Завдяки розвитку нанотехнологій вдається створювати реєструючі середовища, в яких фотогенерація і транспорт нерівноважних носіїв заряду відбувається всередині і між агрегатами [12,19], але при цьому оптичні властивості ФПК забезпечують задовільні характеристики по роздільній здатності і відношенню сигнал / шум.

Таким чином, створення ефективних середовищ на основі ФПК для електрографії і голографії пов'язано з подальшим підвищенням швидкостей фотогенерації і транспорту нерівноважних носіїв заряду без їх захоплення на пастки в об'ємі плівки ФПК.

1.2.2 Середовища для фотоелектричних перетворювачів ФПК

Для фотоелектричних перетворювачів ФПК мають володіти такими властивостями [18,19]:

- мати високий коефіцієнт поглинання в широкому спектральному діапазоні з максимумом поблизу 600-900 нм для ефективного перетворення сонячного світла в енергію носіїв заряду, які народжуються при поглинанні світла в об'ємі ФПК і які рухаються до електричних контактів (контакти *1* і *2* на рисунок 1);
- мати низьку електропровідність;
- не накопичувати носії заряду в об'ємі та на контактах.

Ці вимоги подібні до тих, які пред'являються до ФПК для електрографії і голографії. Відмінність полягає в тому, що умови до оптичної однорідності ФПК через відсутність необхідності реєстрації модульованого світлового випромінювання і розширена спектральна ділянка світлочутливості в ближньому ІЧ-діапазоні світла, посилена умова вибору електричних контактів через непридатність зовнішнього електричного поля і для створення високої різниці потенціалів між контактами з E_{F1} і E_{F2} . Тому шляхи розробки середовищ на основі ФПК для фотоелектричних перетворювачів і електрографія виявляються тими ж [18,19], хоча не завжди потрібно досягнення високої рухливості і електронів і дірок, так як буває достатнім отримання високої електрорушійної сили (ЕРС) (за рахунок різниці рухливості носіїв заряду в сильно поглинаюче світло приконтантної області ФПК (т. зв. ефект Дембера) [20].

1.2.3 ФПК для фоторефрактивних середовищ

ФПК, як матеріали для використання фоторефрактивних середовищ повинні мати такі властивості [5, 6]:

- мати оптичну однорідність;
- мати високі значення коефіцієнтів поглинання світла на довжинах хвиль, які відповідають за збудження фоторефрактивного ефекту;
- забезпечувати стабільне детектування оптичних нелінійних ефектів;
- мати стійкі фотоелектричні характеристики в процесі багаторазового використання.

На відміну від фотохромних матеріалів в ФПК для фоторефрактивних середовищ первинним є акт фотогенерації носіїв заряду з центру фотогенерації, і захоплення хоча б одного носія з ЕДП в центрі, який через зміну свого зарядового стану змінює свою електронну структуру і набуває нелінійні оптичні властивості [21-24]. Для отримання фоторефрактивного ефекту, фоторефрактивними властивостями повинні володіти іони або центру фотогенерації (після відходу з центру фотогенерації одного з носіїв при утворенні ЕДП), або центру захоплення носіїв (після захоплення носія заряду з ЕДП). Час, що витрачається на фотогенерацію ЕДП і транспорт одного з носіїв в пастку має бути якомога меншим, а час для звільнення носія з пастки і рекомбінації зарядів має бути якомога більшим. Тому в розглянутих ФПК слід дотримуватися умов, при яких величина $W_{\text{ОРН}}$ в (3) повинна бути мінімальною, а швидкість руху носія заряду до пастки і глибина такої пастки – максимальна.

1.3 Електронні процеси в ФПК, пов'язані із їх будовою

1.3.1 Фотогенерація електрон-діркових пар (ЕДП)

ФПК, які сенсibilізовані органічними барвниками є перспективними матеріалами, як метеріали для сенсibilізаторів фотопровідності і є зручними

для моделювання залежностей фотоелектричних властивостей ФПК від молекулярної структури. Цей клас барвників використовують і для запису голограм фототермопластичним способом [12]. Дивлячись на перспективність таких систем, особливості процесів фотогенерації в ФПК можна розглянути саме на прикладі ФПК на основі нафтилвмісних полімерів і олігомерів, з добавками скварилієвого барвника, як сенсibilізатора фотопровідності.

Залежність густини фототоку j_{photo} від напруженості електричного поля E мають лінійний вигляд в координатах $\lg j_{\text{photo}} - E^{1/2}$. Залежність $j_{\text{photo}}(E)$ можна представити наступним аналітичним виразом [1]:

$$j_{\text{photo}}(E) \sim \exp(- (W_{\text{орн}} - \beta E^{1/2})(1/T^{-1}/T_0^{-1})/k_B) \quad (4)$$

За допомогою цього рівняння описують процеси фотогенерації носіїв заряду. Лінійність графіків залежностей величин фотоструму від напруженості електричного поля в координатах $\lg j_{\text{photo}}$ від $E^{1/2}$, близькість значення коефіцієнта β в рівнянні (4) теоретичному значенню постійної Пула-Френкеля, можливість використання виразу (4) для опису залежностей j_{photo} від E для багатьох таких систем дозволяють для цих ФПК використовувати раніше розроблені моделі фотогенерації і транспорту носіїв заряду в плівках нафтилвмісних полімерів [1,2]. Згідно з цими модельним уявленням фотогенерація зарядів із центрів фотогенерації протікає в дві стадії. На першій стадії фотогенерації після поглинання молекулою барвника або подібного сенсibilізатора кванта світла утворюється зв'язана ЕДП.

Якщо врахувати відрізок часу між моментом поглинання кванта світла в центрі поглинання і моментом утворення ЕДП, то треба зазначити, що між цими двома моментами часу має існувати якийсь стан, до складу якого входить збуджена світлом молекула і принаймні одна незбуджена молекула із зони транспорту, на який буде здійснено перенесення заряду [33].

До проміжного стану між актом поглинання світла і утворенням ЕДП може бути віднесений ексиплексний стан [34]. Ексиплекс — електронно-збуджений комплекс, що є стабільним лише в електронно-збудженому стані, а

при переході в основний стан звичайно дисоціює [35]. Ексіплекси утворюються при збудженні молекул барвника і виникненні між ними і нафтильними фрагментами о-НГЕ-БГЕ специфічних КПЗ. Компонентами при цьому є збуджені молекули в синглетному або триплетному станах, що є акцепторами або донорами електронів, і які можуть взаємодіяти за рахунок різних зв'язків: донорно-акцепторних, водневих, екситонних.

Ексіплексний механізм утворення вільних носіїв заряду не є основним, а ЕДП утворюються в результаті збудження центру фотогенерації, релаксації центру фотогенерації в нижній збуджений стан, іонізації центру фотогенерації з нижнього збудженого стану в результаті міжмолекулярного електронного переходу. У цій схемі вірогідність Φ_0 фотогенерації ЕДП, утворення синглетного або триплетного спінового стану носіїв заряду в ЕДП визначається відношенням випромінювальних та безвипромінювальних каналів релаксації збудженого стану (внутрішньо-молекулярної конверсії і інтерконверсії) центру фотогенерації, зміною спінового стану пари зарядів під час після іонізації центру фотогенерації до початку дисоціації ЕДП [36-39]. Тому більш детально розглянемо процеси, що відбуваються всередині центру фотогенерації перед його іонізацією з утворенням ЕДП. У молекулах поліметинових барвників нижній збуджений триплетний стан має меншу енергію, ніж нижній збуджений синглетний стан. Причому випромінювальними є дозволені переходи між станами S_1 і S_0 , а переходи між T і S_0 - безвипромінювальні. Для пояснення взаємозалежності процесів спінової конверсії та фотогенерації скористаємося схемою на рисунок 2, де P - ефективність фотозбудження молекул барвника з основного синглетного стану (S_0) в збуджений не релаксований синглетний (S_1^u) стан центру фотогенерації; N_1 , N_3 - концентрації молекул центру фотогенерації відповідно в нижніх синглетному (S_1^0) і триплетному (T_1^0) збуджених станах; n_1 , n_3 - концентрації ЕДП відповідно в синглетному (S) і трьох триплетних станах (T_0 , T_- , T_+) [40-41]; k_U - константа швидкості внутрішньої конверсії $S_1^u-S_0$; k_{SU} і k_S - константи швидкості безвипромінювального і випромінювального переходу $S_1^0-S_0$; k_T - константа швидкості переходу T_1-S_0 ; k_2 , k_{-2} - константи швидкості внутрішньо-

молекулярної інтерконверсії S_1-T_1 и T_1-S_1 ; k_1, k_{-1} - константи швидкості утворення і рекомбінації синглетних ЕДП; k_3, k_{-3} - константи швидкості утворення і рекомбінації триплетних ЕДП; k_{ST} - константа швидкості спінової конверсії ЕДП; k_η - константа швидкості дисоціації ЕДП на вільні електрон (e^-) і дірку (p^+), яка не залежить від мультиплетності ЕДП і збільшується з ростом напруженості зовнішнього електричного поля. Цієї схеми досить для опису спостережуваних експериментальних залежностей Φ_0 і η від структури і концентрації молекул центрів фотогенерації, які утворюють відповідні зони транспорту носіїв, а також від E, T, λ [21].

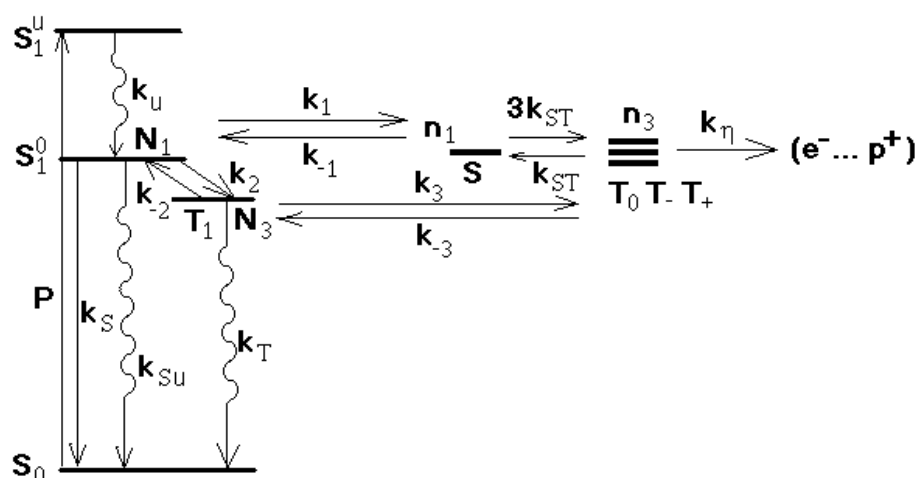


Рисунок 2 - Схема процесів фотогенерації, рекомбінації і дисоціації зарядів в ЕДП

Зі схеми на рисунок 2 впливає, що так як зазвичай $k_{-1} > k_{-3}$, то квантовий вихід фотогенерації носіїв заряду збільшується при збільшенні частки триплетних по відношенню до частки синглетних ЕДП, для чого бажано виконання умов:

$$k_2 > k_{-2}; k_1 > k_s; k_3 > k_T; k_\eta > k_{-1}, k_{-3} \quad (6)$$

Це спостерігається наприклад: при збільшенні структурної жорсткості молекул [42]; в фізичних димерах і агрегатах барвників [43, 44], коли є досить сильне перекриття S- і T-станів. В сильних електричних полях не виключена можливість термо-польової іонізації центрів фотогенерації збуджених станів з малим часом життя і при цьому зростають k_1 і Φ_0 . Ймовірність дисоціації ЕДП

збільшення швидкості рекомбінації і ця рекомбінація повинна бути випромінювальна. Тому розглянемо особливості рекомбінації нерівноважних носіїв заряду і можливості її управління.

1.3.2 Особливості механізму фотогенерації носіїв заряду. Екситони Френкеля та СТ-стани

Нейтральні молекулярні збудження, які можуть переміщуватись по кристалу називають молекулярним екситоном або *екситоном Френкеля* [45, 46]. При поглинанні фотона в органічних НП зазвичай утворюються синглетні (S) екситони (сумарний спін електронів: $s = 0$). Триплетні (T) екситони ($s = 1$) практично не утворюються безпосередньо в процесі поглинання світла, і формуються переважно в результаті безвипромінювальної S→T конверсії [45].

Екситон Френкеля розглядається як сильно зв'язана система збудженого стану окремої молекули. З іншої сторони існує модель екситонів Ван'є-Мотта – слабкозв'язаної електронно-діркової пари з малою кулонівською взаємодією. Ця модель справедлива для речовин з великими значеннями діелектричної проникності ϵ . Для більшості органічних речовин характерні невеликі значення ϵ і, відповідно, сильна кулонівська взаємодія. Отже, на відміну від наближення екситонів Френкеля, модель Ван'є-Мотта вважається непринятною для органічних НП. Екситон – квазічастинка, яка являє собою електронне збудження в діелектриках або напівпровідниках, яке мігрує по кристалу і не зв'язане з перенесенням електричного заряду і маси. Екситон являє собою зв'язаний стан електрона і дірки. При цьому його слід розглядати як самостійну частинку у випадках, коли енергія взаємодії електрона і дірки має той же порядок що і енергія їх руху, а енергія взаємодії між двома екситонами мала в порівнянні з енергією кожного з них. В тонкоплівкових напівпровідникових структурах, екситонні стани можуть бути добре вираженими при кімнатній температурі. Внаслідок слабкої міжмолекулярної взаємодії в органічних кристалах екситони та окремі носії заряду мають тенденцію до локалізації на

окремих молекулах з часом життя 10^{-14} - 10^{-12} с [45].

Окрім нейтральних екситонів Френкеля, коли електрон і дірка знаходяться на одній і тій же молекулі, існують збуджені стани, в яких електрон переходить на іншу (як правило, на сусідню або наступну за нею) молекулу, але залишається зв'язаний з діркою кулонівським полем взаємодії (рисунок 4). Ці ЕДП називають екситонами або станами з переносом заряду (СТ-стани – charge transfer states). СТ-стани не є аналогами екситонів Ван'є-Мотта, оскільки електрон і дірка в СТ-стані локалізовані на певних молекулах і можуть утворювати іонні стани.

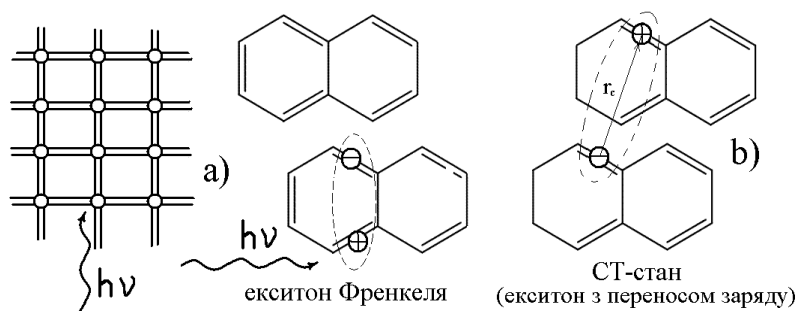


Рисунок 4 - Схематичне зображення взаємодії світла з ковалентним (а) та молекулярним (органічним) (b) НП

Вважається, що СТ-стан формується при відстані між електроном та діркою меншій за критичну відстань кулонівського захоплення: $r_c = e^2/\epsilon kT$ (рисунок 1). Електрон і дірка в СТ-стані мігрують некогерентно (перескакуючи з молекули на молекулу, змінюють відстань один відносно одного – модель Онзагера) [45-47].

1.3.3 Рекомбінація носіїв заряду

Цей процес є конкуруючим по відношенню до утворення вільних носіїв заряду. Причому, якщо випромінювальний канал деградації енергії збудження молекул є згубним для процесів фотогенерації носіїв зарядів з них (рисунок 2), то для прискорення рекомбінації пари зарядів він повинен бути найбільш ефективним. Тому відповідно до схеми на рисунок 2 для ефективної

рекомбінації слід дотримуватися виконання умов, протилежних співвідношенню (6). Крім того, найважливішим фактором тут є наявність або відсутність потенційного бар'єру для переходу носія заряду з молекули, що входить до складу зони транспорту (рисунок 1), в центр рекомбінації, який в разі гемінальної рекомбінації був і центром фотогенерації.

Важливим є встановлення тунельного механізму рекомбінації носіїв зарядів в ЕДП навіть для різних g . Так як для реалізації тунельного механізму рекомбінації має виконуватися умова дозволу і за спіновим станом пари зарядів [23], то це означає, що на кінцевій стадії рекомбінації утворюється збуджений стан центру рекомбінації, що відповідає стану S_1^0 . Синглетний спіновий стан пари носіїв зарядів, які рекомбінують в молекулі центру рекомбінації найчастіше реалізується для центрів рекомбінації, основний збуджений стан яких є синглетним. Наприклад це характерно для більшості органічних барвників [61], які в матрицях фотопровідних полімерів можуть бути центрами фотогенерації і/або випромінювальної рекомбінації нерівноважних носіїв заряду. Для досягнення високої ефективності рекомбінації не основних носіїв заряду в ФПК енергії ВЗМО і НВМО молекул, що утворюють відповідні зони транспорту (рис 1), повинні бути максимально близькі до аналогічних енергій молекул центрів рекомбінації. Центри рекомбінації повинні мати властивість електростатичного захоплення і утримання нерівноважних носіїв заряду обох знаків і після їх захоплення, в результаті чого утворюється збуджений стан цього центру, який може швидко релаксувати в основний збуджений стан. У разі, коли нерівноважні носії були утворені в різних центрах або інжектвані з електричних контактів, то молекули з зон транспорту та центри рекомбінації в комплексі повинні сприяти інтерконверсії пари протилежних зарядів для переходу їх в синглетний спіновий стан і зняття заборони до рекомбінації.

1.4 Фотохромні сполуки для застосувань голографії

Можливості застосування голографії зробили її однією з найважливіших

у сучасній оптиці. Були досягнуті успішні результати за допомогою голографії в багатьох інших галузях, особливо в інтерферометрії, де вона дозволяє спостерігати інтерференцію хвиль, зареєстрованих в різні моменти часу. При кожній реєстрації на плівку фоточутливого матеріалу падає світло, що пройшло крізь об'єкт, і когерентна опорна хвиля. Якщо зробити кілька послідовних знімків з одним і тим же когерентним фоном і однаковим часом експозиції, амплітуда світла, що пройшло крізь негатив, буде пропорційна сумі амплітуд, що відповідають різним знімкам. Таким чином хвилі, зареєстровані в різні моменти часу, при відновленні можуть інтерферувати. Голографія вперше дала можливість інтерферометрично досліджувати об'єкти, які дифузно розсіюють світло, і це, можливо, одна з найцікавіших її можливостей.

Першим етапом голографічного запису оптичної інформації є реєстрація як амплітудних, так і фазових характеристик хвильового поля, відбитого об'єктом спостереження. При деяких спеціальних умовах, ця реєстрація здійснюється фотографічно, але без формування оптичного зображення об'єкта. Плівка фоточутливого матеріалу з таким спеціальним записом параметрів поля називається голограмою [62].

Наступний етап голографування – «вилучення» з голограми інформації про об'єкт, яка на ній зареєстрована. Для цього голограму просвічують світловим пучком (в деяких випадках використовують віддзеркалення світла від голограми). Голограма є своєрідною двовимірною (іноді тривимірною) структурою, на якій дифрагує падаюче на неї світло. Світловий пучок, дифрагований на голограмі, може сформувати на екрані дійсне оптичне зображення об'єкта без застосування будь-яких оптичних систем. Цей пучок здатний також створити хвильове поле, еквівалентне тому, що поширювалося раніше (тобто під час зйомки голограми) від об'єкта спостереження.

Голограма дозволяє повністю відновлювати вже під час відсутності об'єкта те хвильове поле, яке раніше (тобто при реєстрації голограми) створював сам об'єкт. За допомогою такого поля можна отримати не одне зображення об'єкта, а безліч його різноманітних зображень, як при безпосередньому спостереженні самого об'єкта з різних точок зору. У цьому

полягає найбільш істотна відмінність голограми від фотознімку. Методом голографії можна відновити ефект об'ємності тривимірного предмета при зміні положення спостерігача, відтворити забарвлення поверхні об'єкта, не вдаючись до звичайних методів кольорової фотографії. У голографії використовують, зокрема, фотохромні системи.

Існує велика кількість класів фотохромних сполук, одним з найбільш добре вивчених є спіропірани. Під дією випромінювання ці сполуки здатні до переходу в мероціанінову форму, що і обумовлює їх фотохромні властивості. Широкі можливості зміни властивостей фотохромних спіропіранів (положення інтенсивність максимумів в електронному спектрі поглинання, час життя відкритої форми і т.д.) при варіюванні структури роблять їх цікавими об'єктами дослідження для подальшого практичного використання.

Фотохромні спіросполуки з різними наборами реакційноздатних замісників є потенційними структурними елементами різних смарт матеріалів, елементів пам'яті комп'ютерів нового покоління, фотокерованих нанорозмірних транзисторів, іонних каналів, капсул з лікарськими препаратами і т. д. [63]

Цим сполукам притаманні властивості, які роблять їх привабливими на фоні інших органічних фотохромних сполук (диарилетени, азобензолу, фульгіди і фульгіміди і т.д.):

1) Ізомерні форми СП сильно відрізняються один від одного не тільки спектральної картиною поглинання, але й іншими фізико-хімічними властивостями (дипольний момент; об'єм, який займає одна молекула; основність; спорідненість до іонів металів і цвіттер-іонів; флуоресценція)

2) Відносно проста можливість контролю фотохімічних параметрів СП систем за допомогою синтетичних модифікацій молекулярної структури

3) Чутливість на цілий ряд зовнішніх факторів, які можуть привести до ізомеризації навіть без впливу УФ-випромінювання і включають в себе зміну температури (термохромізм), рН (ацидохромізм), полярності розчинника (сольватохромізм), редокс-потенціалу (електрохромізм), взаємодія з іонами металів (іонохромізм), механічне напруження (механохромізм).

Одним з найбільш пріоритетних напрямків є застосування СП, засноване

на можливості зміни ними забарвлення при переході в відкриту мероціанінову форму, що, в свою чергу, слугує сигналом, що виявляє причину даного переходу. Останнім часом все більше число робіт присвячується створенню «розумних» матеріалів з фотокерованими характеристиками, і в даній області СП широко використовуються як молекулярні перемикачі тих чи інших властивостей. Здатність фотохромних матеріалів змінювати світлопропускання при зміні рівня освітленості обумовлює можливість їх застосування в якості світлових фільтрів з модульованим пропусканням, офтальмологічних лінз або в різних фотосенсорних пристроях [64].

РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Об'єкти досліджень

Для досліджень було створено нові фоточутливі полімерні композити на основі **коо-НГЕ-БГЕ** (коолігомерів нафтилгліцидилового та бутилгліцидилового етерів, $n:m = 4:1$, $M_n = 880$; $T_{розм'якшення} = 65-70^{\circ}C$), **коо-НГЕ-Фер1** та **коо-НГЕ-Фер2** (коолігомерів нафтилгліцидилового етеру з різним вмістом фeroценільних фрагментів, де коо-НГЕ-Фер1 має співвідношення ланок $n:m = 3:1$, $M_n = 940$, $T_{розм} \approx 90-100^{\circ}C$, а коо-НГЕ-Фер2 - $n:m = 3:1,6$, $M_n = 1100$, $T_{розм} \approx 105-110^{\circ}C$. Як сенсibilізатор фотопровідності використовували скварилієвий барвник - SQ.

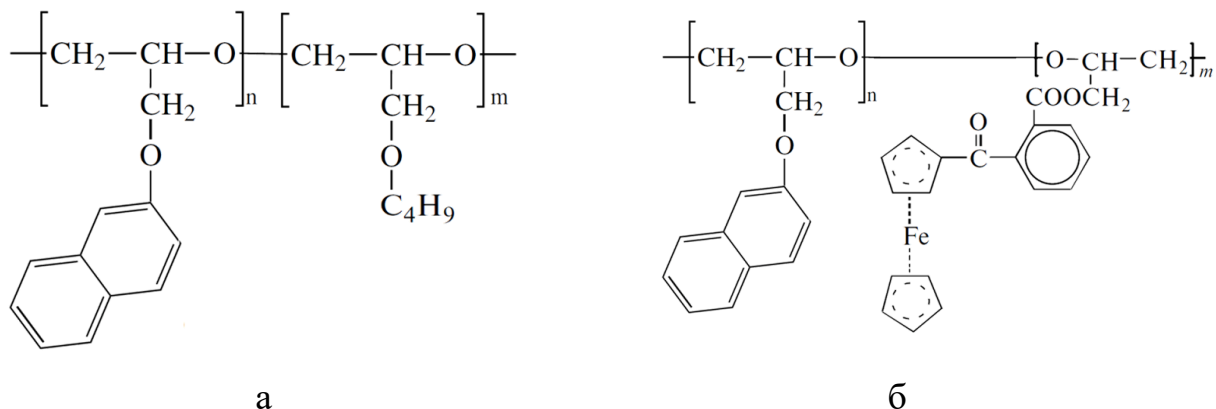


Рисунок 5 – Хімічна структура коо-НГЕ-БГЕ (а) та коо-НГЕ-Фер (б)

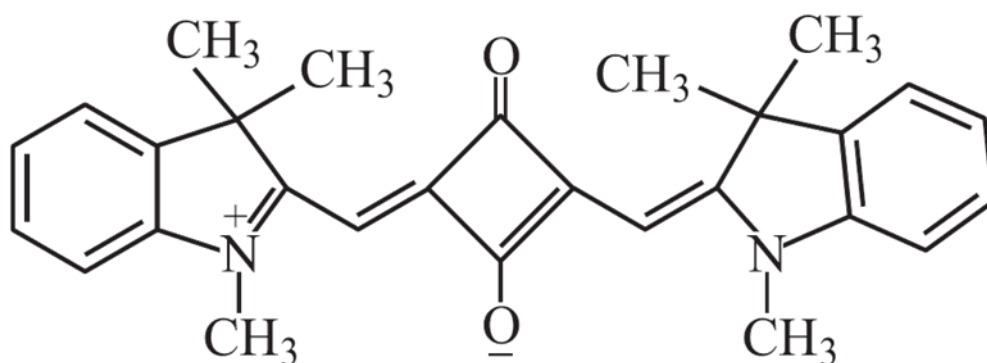


Рисунок 6 – Хімічна структура скварилієвого барвника - SQ

Олігомери для досліджень були синтезовані співробітниками наукової групи д.ф.-м.н., пр.н.с. Давиденка М.О., Київського національного університету імені Тараса Шевченка, а барвник-сенсibilізатор було синтезовано та надано співробітниками відділу Кольору та будови органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України (наукова група професора Іщенко О.О.).

Барвник скварилієвого ряду вибрали тому, що він здатний до фотогенерації як дірок так і електронів в ФПК. Відповідні олігомери характеризуються низькими температурами розм'якшення і оптимальними реологічними властивостями для ФТП запису інформації.

2.2 Методики виготовлення зразків

Зразки для досліджень готували 2 типів:

1) у вигляді структур з вільною поверхнею полімерної плівки нанесені на скляну підкладку з прозорим електропровідним шаром ІТО (скляна підкладка - електропровідний шар $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ (ІТО) – плівка полімерного композиту);

2) у вигляді, так званих сандвіч-структур, що складається з плівки ФПК, нанесеної на покриту прозорим провідним шаром ІТО на скляну підкладку, і срібного електрода. Вибір електродів Ag і ІТО сандвіч-структури був обумовлений тим, що при позитивній полярності напруги на Ag-елемроді (в діапазоні напруг електричного поля $10^7 - 10^8 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$ елемроди були блокуючими для входу носіїв в об'єм ФПК та прозорими для виходу носіїв [23]. Це дозволяло, зокрема, досліджувати електро- і фотофізичні властивості ФПК без помітних ефектів посилення.

Концентрація барвника в ППК була 1 мас% (по відношенню до маси полімерної матриці). Забарвлені плівки отримували висушуванням розчинів полімеру з барвником в хлороформі политих на поверхню скляних підкладок з електропровідним шаром ІТО або без нього. Плівки висушували на повітрі в термошафі протягом 3 діб. Їх товщина, виміряна за допомогою інтерференційного мікроскопа МП-4, становила ~ 1 мкм.

При виготовленні зразків сандвіч-структури срібні елемроди (контакти)

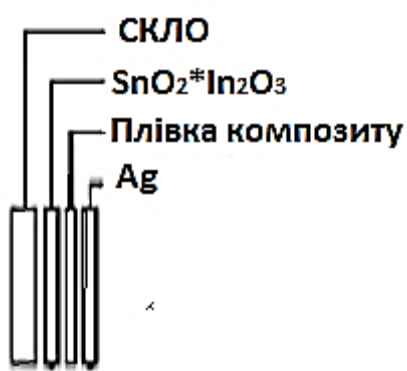
наносили на відповідні полімерні плівки за допомогою спеціальної електропровідної пасти (Electrolube), що широко використовується в електроніці для нанесення контактів [23].

Нижче наведено схеми відповідних зразків, що використовували для досліджень.



1) Схема зразка з вільною поверхнею:

скляна підкладка – ІТО – плівка композиту



2) Схема зразка сандвіч-структури:

скляна підкладка – ІТО – плівка композиту – Ag

Рисунок 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.

Зразки з вільною поверхнею полімерної плівки використовували для вимірів спектрів оптичного поглинання і як середовища для запису оптичної інформації та фотовольтаїчних досліджень.

Зразки сандвіч-структури використовували для вимірювання струмів електро- та фотопровідності.

2.3 Методи дослідження

2.3.1 Вимірювання спектрів оптичного поглинання

В зразках з вільною поверхнею плівок, які досліджувалися вимірювалися оптичні спектри поглинання (оптичної густини) на спектрофотометрі UV/Visible 50 Scan application Spectrophotometer в хвильовому діапазоні $\lambda = 350-800$ нм.

2.3.2 Методика вимірювань величин струмів електро- та фотопровідності

В зразках сандвіч-структури з електричними контактами $\text{SnO}_2\cdot\text{In}_2\text{O}_3$ (ІТО) і Ag (ІТО - плівка композиту - Ag) вимірювали величини густин квазістаціонарних струмів темної електропровідності (j_{dark}) та фотопровідності (j_{photo}) при змінній полярності ІТО та Ag-електродів за допомогою запам'ятовуючого осцилографу Tektronix TDS1001B.

Величини густин квазістаціонарних струмів фотопровідності вимірювали в режимі фотоопору при позитивній полярності електричної напруги на Al-електроді за допомогою запам'ятовуючого осцилографу при їх опроміненні з боку електрода ІТО монохроматичним світлом з довжиною хвилі $\lambda > 400$ нм в області поглинання барвників і за межами поглинання полімерної матриці.

При цьому в якості джерела світла опромінення використовували напівпровідникові світлодіоди або лазер з максимумом випромінювання $\lambda_{\text{max}} = 650$ нм. Величину густини квазістаціонарного фотоструму j_{photo} визначали відповідно як різницю між j і j_{dark} , де j – квазістаціонарна величина густини повного (загального) струму в умовах опромінення. Величини густин квазістаціонарних струмів j_{dark} та j_{photo} вимірювали в залежності від величини напруженості постійного зовнішнього електричного поля E та λ_{irr} світла опромінення. Прикладена напруга варіювалася в діапазоні 10-100 В. В цих експериментах величину E напруженості зовнішнього електричного поля ($E=U/L$ де L – товщина полімерної плівки (1 мкм), U – електрична напруга на

контактах) змінювали в межах $10^7 - 10^8$ В/м. За допомогою запам'ятовуючого осцилографа реєстрували кінетику струму [5].

Схема вимірювання струмів електро- та фотопровідності представлена на рисунку 7.

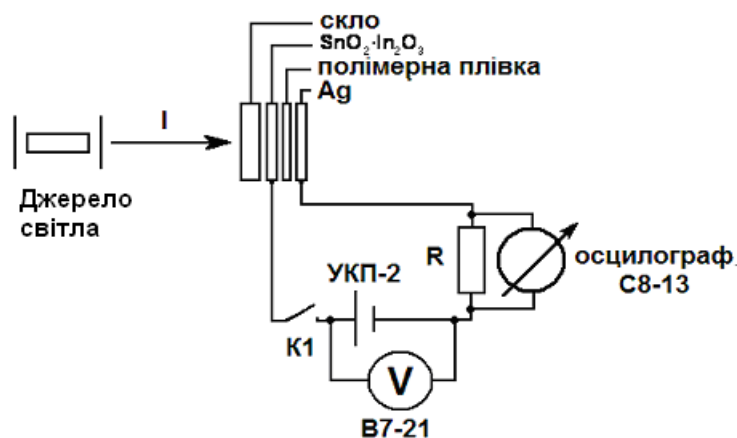


Рисунок 7 - Схема експериментальної установки для вимірювання густин електричних струмів електро- (темнової) та фотопровідності зразків

Вимірювання в електрофотографічному режимі. Електро- та фотопровідність ФПК також досліджувалися в електрофотографічному режимі методом фотозатухання поверхневого потенціалу з використанням коронного розряду при позитивному знаку заряду поверхні ФПК і сліdkували за швидкістю спаду (темнового та фотоіндукованого) поверхневого потенціалу плівки ФПК в зразках з вільною поверхнею. На першому етапі поверхня плівки заряджається в коронному розряді при цьому матеріал плівки опиняється в сильному електричному полі, після припинення 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 відповідної експериментальної установки наведена на рисунок 8.

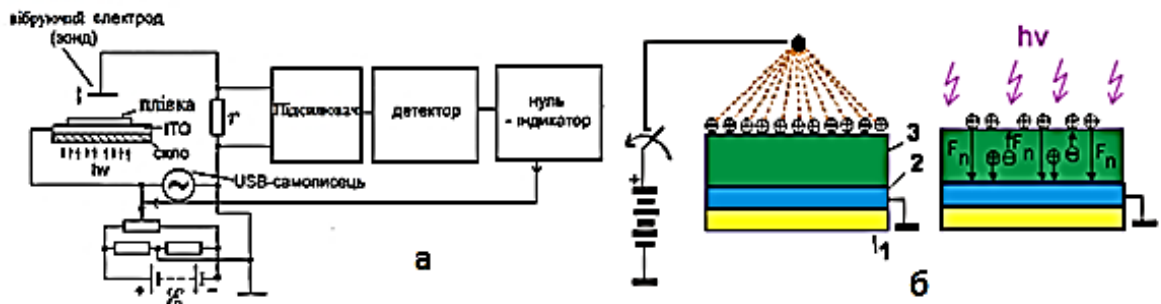


Рисунок 8 - Схема експериментальної установки для зондових досліджень зміни електричного потенціалу поверхні ФПК (а) та схема електрофотографічного експерименту (б)

Кінетику струму реєстрували за допомогою запам'ятовуючого осцилографа. Опромінення проводили з боку електропровідячого шару SnO₂:In₂O₃. Для вимірювання змін j_d і j_{PHst} в магнітному полі використовували електромагніт, величину H між полюсами якого можна змінювати в діапазоні 0 - 5.5 кЭ. Розраховували відносну величину зміни $j_{PHst} = (j_{PHst}(H) - j_{PHst}(0)) / j_{PHst}(0)$, де $j_{PHst}(0)$ - значення щільності струму фотопровідності у відсутність H , $j_{PHst}(H)$ - значення густини струму фотопровідності при прикладанні магнітного поля. Всі вимірювання виконані при кімнатній температурі, що відповідає використанню ГРС з ППК.

2.3.3 Метод запису голограми фототермопластичним способом (ФТП)

Для оптичних і електрофізичних вимірів зразки були приготовлені у вигляді структур з вільною поверхнею плівки ФПК. Для визначення інформаційних характеристик голографічних реєструючих середовищ (РС) плівки ФПК наносилися на скляні підкладки розміром 50x40 мм², покриті прозорим провідним підшаром ІТО з опором 20 Ом/квадрат. Робоча поверхня РС, що характеризується фотопровідними і термопластичними властивостями, (рисунк 9, а) мала розміри 40x40 мм². Товщина полімерної плівки $L = 1,5$ мкм.

Управління роботою РС при запису голограм здійснювалося за допомогою спеціально розробленого електронного пристрою [1]. Для нього визначалося максимально допустиме значення потенціалу поверхні плівки АМП, при якому не відбуваються її локальні пробої, а також оптимальне значення струму зарядки, яке відповідає відсутності локальних пробоїв поверхні цієї плівки при її бомбардуванні позитивними іонами. Ці значення практично не залежать від початкової температури РС в діапазоні $+ (15-40) ^\circ\text{C}$ і складають відповідно 125 В /мкм і 1 мкА/см^2 . Крім того, визначалося і автоматично підтримувалося значення оптимальної швидкості наростання температури приблизно 10^6 град/с.

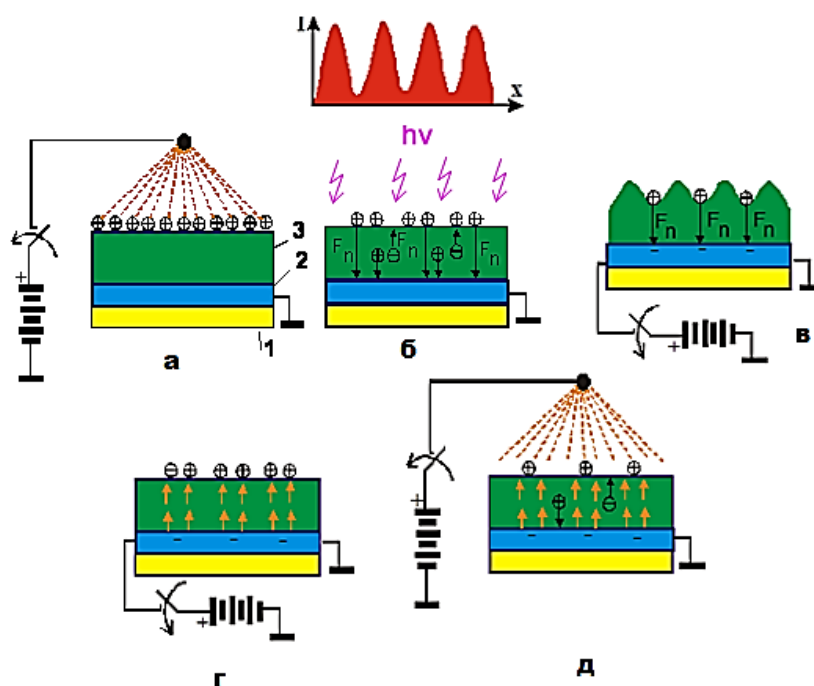


Рисунок 9 - Схема фототермопластичного способу запису голограм: а – зарядка поверхні фотопровідної олігомерної плівки в коронному розряді; б – експонування; в – проявлення прихованого електростатичного зображення; г – стирання записаної голограми; д – зарядка поверхні фотопровідної олігомерної плівки в коронному розряді перед наступним циклом запису - стирання голограми

Спосіб реєстрації голограм складається з декількох послідовних стадій.

Спочатку поверхню плівки рівномірно заряджають в коронному розряді (рисунок 9, а) і процес зарядки зводять до осадження позитивних іонів на поверхню плівки ФПК. При цьому варіюють швидкістю з часом зарядки таким чином, щоб заряджена плівка, з одного боку, була заряджена до максимально можливого значення потенціалу поверхні, а з іншого - відповідала моделі подвійного зарядженого шару з зарядами, розташованими на поверхні плівки ФПК і в провідному шарі зразка. Після зарядки здійснюють реєстрацію голограми і її прояв. При реєстрації голограм внаслідок фотопровідності плівки відбувається модуляція поверхневої густини заряду і утворюється приховане електростатичне зображення (рисунок 9, в). У зразках приховане електростатичне зображення формується не тільки під час зарядки поверхні полімерної плівки в коронному розряді, а й протягом експонування (рисунок 9, б). Це обумовлено захопленням фотогенерованих дірок на пастки, створені в об'ємі полімерної плівки поблизу молекул барвника. Прояв прихованого зображення здійснюється при нагріванні плівки до температури розм'якшення за рахунок тепла, яке виділяється в провідному підшарі зразка, при проходженні імпульсу струму (рисунок 9, в). Під час цього процесу електростатичні сили прихованого зображення деформують плівку і приховане зображення перетворюється в геометричний рельєф поверхні. Щоб закріпити зображення голограми, досить після закінчення імпульсу струму проявлення дати можливість плівці охолотитися до кімнатної температури. Стерти проявлене зображення досить просто – треба нагріти плівку до більш високої температури, при якій відбувається заліковування геометричного рельєфу (рисунок 9, г). Для цього треба пропустити через провідний підшар імпульс струму більшої тривалості, ніж імпульс струму прояву. Після стирання зображення голограми і охолодження плівки, її знову можна використовувати для реєстрації нової голограми (рисунок 9, д) [10,12]. Для приготіваних РС визначалися смуга просторових частот $\Delta\omega$, оптимальна просторова частота ω_{opt} , відношення інтенсивностей опорного і об'єктного променів при реєстрації голограми. Для цих досліджень за допомогою напівпровідникового лазера з робочою довжиною хвилі 650 нм на РС записувалися голограми плоского

хвильового фронту (ГПХФ). Контрольованим параметром в цих вимірах була величина дифракційної ефективності η (ДЕ), яка визначалася в -1 порядку дифракції. Для визначення максимального значення η прояв голограми починали від початкової температури $T = 293$ К до температури, яка перевищує температуру стирання голограми і забезпечує повне стирання геометричного рельєфу поверхні полімерної плівки. [1]

Для забезпечення тривалого зберігання прихованого електростатичного зображення сенсibiliзуючі добавки повинні також створювати пастки для нерівноважних носіїв заряду. Якщо реєструюче середовище має здатність зберігати приховане електростатичне зображення протягом тривалого часу, то його можна використовувати для запису голограм в режимі плоского хвильового фронту [10]. Під впливом просторово неоднорідного світла інтенсивністю $I = I_{01}(1 + m_1 \cdot \cos \cdot \Delta \omega x)$, що відповідає розподілу інтенсивності світла ГПХФ, утворюється приховане зображення, особливості якого визначаються процесами фотогенерації нерівноважних носіїв струму, їх дрейфу та захоплення на глибокі рівні і рівні прилипання. Тут I_{01} - постійна складова інтенсивності світла ($\lambda = 650$ нм), m_1 - коефіцієнт модуляції, $\Delta \omega$ - просторова частота. Світло з довжиною хвилі $\lambda = 650$ нм рівномірно поглинається в об'ємі плівки ФПК. Електричне поле квазістаціонарне в просторі і в часі, оскільки глибина модуляції потенціалу поверхні після експозиції ГПФХ не перевищує 10% [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. Таким чином, можна припустити, що при реєстрації ГПХФ в плівці аморфного молекулярного напівпровідника встановлюється режим квазістаціонарного струму насичення. Приховане електростатичне зображення являє собою модульований відповідно до реєструючого зображення поверхневий і об'ємний заряди, які призводять до виникнення джерела сил прихованого зображення. Накопичений при реєстрації зображень негативний об'ємний заряд є причиною «паразитної пам'яті», яка виражається в тому, що після реєстрації, прояви і стирання зображення його

можна проявити знову, якщо перед повторним проявом плівку ФПК знову зарядити (реверсивні властивості). Під час прояву і стирання зображення негативний об'ємний заряд не встигає релаксувати, оскільки енергія активації його релаксації (він захоплений пастками) більше енергії активації релаксації поверхневого заряду.

2.3.4 Методика фотодіелектричних досліджень

В рамках фотодіелектричних досліджень в зразках сендвіч-структури вимірювали залежність величини електричної ємності (C) від частоти (f) синусоїдальної змінної електричної напруги з амплітудним значенням $U=16\pm 0,25$ В (що з врахуванням товщин досліджуваних плівок) приблизно відповідало полям з амплітудними значеннями $E\sim 1,6-5,33\cdot 10^7$ В/м) без опромінення та при опроміненні світлом з області поглинання ФПК. Частоту змінної електричної напруги f варіювали в діапазоні від 100 до 10^5 Гц. Наведена методика іноді буває достатньо інформативна при дослідженні фотопровідних властивостей напівпровідникових матеріалів.

З цих вимірів розраховували величину $\Delta C_{PH} = (C_{PH} - C_0)/C_0$, де C_0 і C_{PH} - відповідні значення величини електричної ємності. В якості джерела світла використовували вказані в попередніх розділах напівпровідникові світлодіоди з максимумом випромінювання $\lambda_{max} = 650$ нм. (інтегральна інтенсивність (I) світла випромінювання ~ 50 Вт/м²). Для цих вимірів використовували стандартну мостову (компенсаційну) схему вимірювання діелектричних характеристик ФПК (для вимірів в діапазоні частот 20 Гц – 300 кГц), на основі моста змінного струму типу Шерінга (TR-9701, ВНР) рис.9а, але з дещо модифікованою коміркою для зразків, що була пристосована нами для вимірів при опроміненні лінійно-поляризованим світлом.

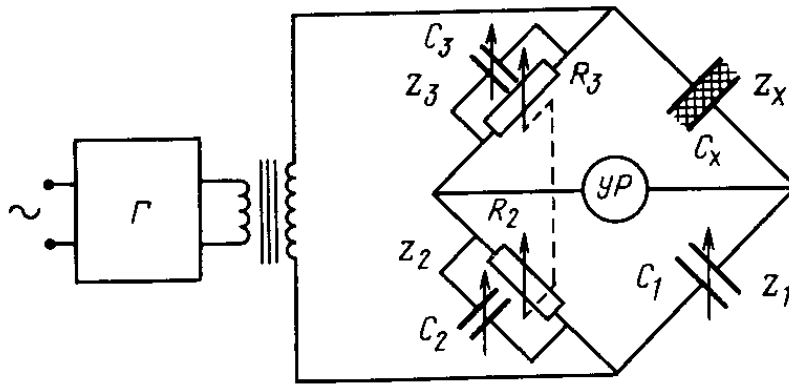


Рисунок 9а - Схема моста змінного струму типу Шерінга (TR-9701).

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

$$Z_1 Z_3 = Z_2 Z_x$$

Величини вимірюваної ємності вираховували за наступними рівняннями: $C_x = (R_2 C_1 / R_1) (1 + \omega^2 R^2 C_3^2 / 1 + \omega^2 R_2 R_3 C_2 C_3) \approx R_2 C_1 / R_3$

Таким чином, значення ємності зразка C_x відраховувалися за шкалою зразкового конденсатора змінної ємності C_1 з урахуванням множників, що вказані на шкалі спареного резистора R_2 - R_3 з урахуванням частоти вимірів.

На всіх частотах змінного електричного поля, на яких вели дослідження, вимірювалися як стаціонарні значення величин C_0 і C_{PH} (в останньому випадку – після довготривалого опромінення, коли значення C_{PH} майже припиняли змінюватися і тому їх можна було вважати квазістаціонарними), так і кінетики зміни величини $\Delta C_{PH}(f, t)$ в часі.

Кінетику фотоіндукованої зміни діелектричних параметрів ФПК 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 М-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 ФПК у багатьох застосуваннях молекулярної оптоелектроніки.

2.3.5 Методика вимірювань впливу зовнішнього магнітного поля на фотопровідність досліджених ФПК.

В зразках сандвіч-структури вимірювали вплив зовнішнього магнітного поля на фотопровідність досліджуваних ФПК. Для цього вимірювали густини струмів до опромінення світлом і густини фотострумів (j_1, j_2) під час і після опромінення світлом з довжиною хвилі відповідно $\lambda_{\text{опр}} = 650$ нм, в залежності від напруженості (Н) зовнішнього магнітного поля, напруженості (Е) електричного поля, полярності U, тривалості часу (t) опромінення і після вимкнення світла. Як джерело світла для вимірів j_1 використовували відповідний червоний напівпровідний лазер з потужністю випромінювання 5mW. Для досліджень вимірів j_1 в магнітному полі використовували електромагніт, величину Н між полюсами якого можна змінювати в діапазоні 0-5.5kOe. Розраховували відносну величину зміни j_1 під дією магнітного поля $\delta j_{1\text{max}} = (j_{1\text{max}}(\text{H}) - j_{1\text{max}}(0)) / j_{1\text{max}}(0)$, де $j_{1\text{max}}(0)$ – максимальне значення j_1 в відсутності Н, $j_{1\text{max}}(\text{H})$ – максимальне значення густини цього фотоструму при накладенні магнітного поля. Величину U змінювали в діапазоні 1 – 150V. Кінетику фотоструму реєстрували за допомогою запам'ятовуючого осциллографа.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Вимірювання спектрів оптичного поглинання

Плівкові ФПК без домішок барвників характеризуються слабким поглинанням видимого світла та не проявляють ефекту фотопровідності. Максимум поглинання поблизу $\lambda = 650$ нм визначається довгохвильовим оптичним переходом в молекулі SQ. Короткохвильовий максимум поглинання плівок (2) і (4) поблизу $\lambda = 490$ нм викликаний оптичним переходом в $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Відзначимо, що нам не вдалося зареєструвати голограми в ГРС без SQ і це свідчить про незначну фотопровідність плівок в червоній області світла. Введення до складу ФПК барвника SQ не тільки збільшує поглинання світла, але й забезпечує використання ФПК в ГРС для червоної області світла.

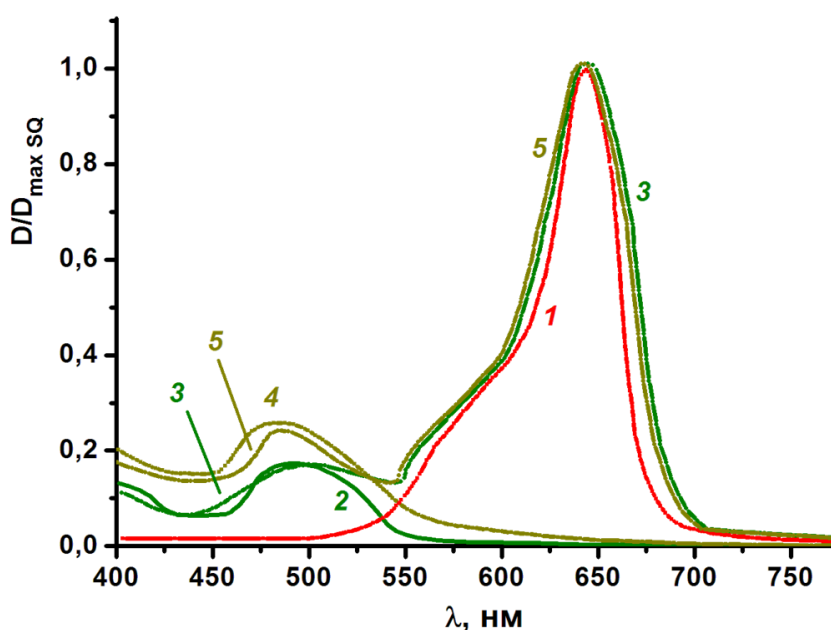


Рисунок 10 - Спектри оптичної густини плівок ФПК ($L = 1$ мкм). коо-НГЕ-БГЕ + 1 мас.% SQ (1), коо-НГЕ-Фер1 (2), коо-НГЕ-Фер1 + 1 мас.% SQ (3), коо-НГЕ-Фер2 (4) та коо-НГЕ-Фер2 + 1 мас.% SQ (5)

3.2 Вимірювання електро- і фотопровідності

Всі отримані нами плівкові системи виявились фотопровідними при опроміненні їх світлом з області поглинання барвника. На наведеному графіку (рисунок 11) ми спостерігаємо майже лінійну залежність в координатах логарифму густини квазістаціонарного фотоструму ($\lg(j_{PHst})$) від квадратного кореня напруженості електричного поля ($E^{1/2}$), що є характерним для аморфних молекулярних напівпровідників.

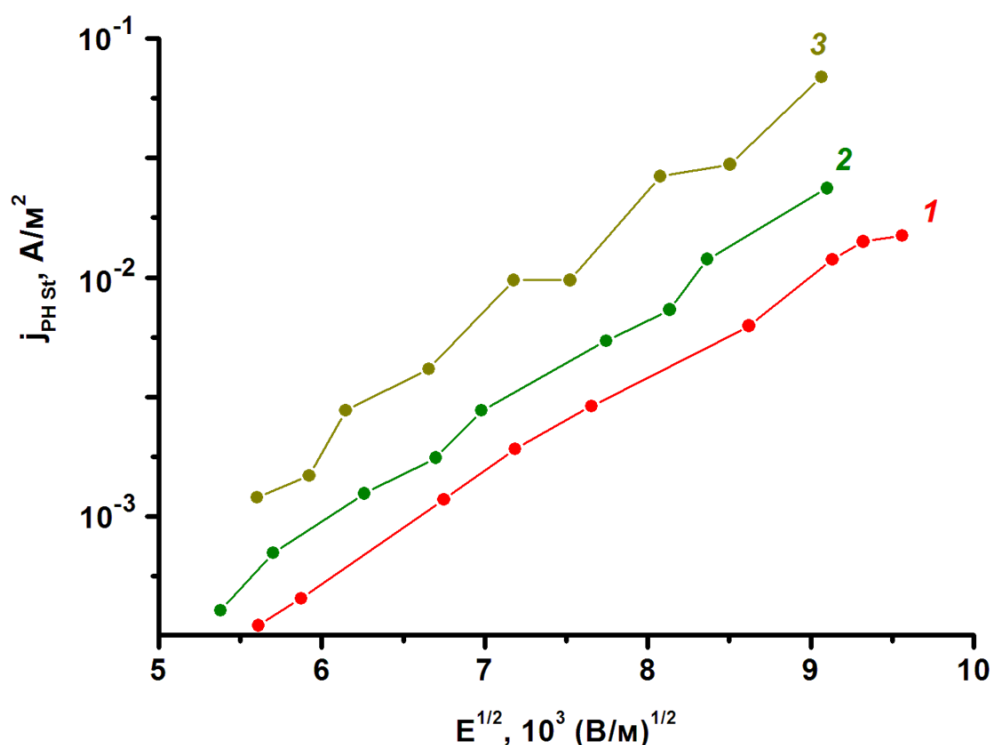


Рисунок 11 - Залежність густини фотоструму від прикладеного в зразках з ФПК на основі о-НГЕ + 1 мас% SQ (1), коо-НГЕ-Фер 1 + 1 мас% SQ (2), коо-НГЕ-Фер 2 + 1 мас% SQ (3) при інтенсивності світла 50 Вт/м²

Лінійність відповідних вольт-амперних характеристик в координатах $\lg j_{PHst}$ від $E^{1/2}$ дозволяє застосувати до наших систем загальноприйняті модельні уявлення стосовно фотогенерації, рекомбінації, та транспорту носіїв заряду розроблені для амф.

Дослідження в електрографічному режимі методом фотозатухання

поверхневого потенціалу з використання коронного розряду при позитивному знакові заряду поверхні ФПК.

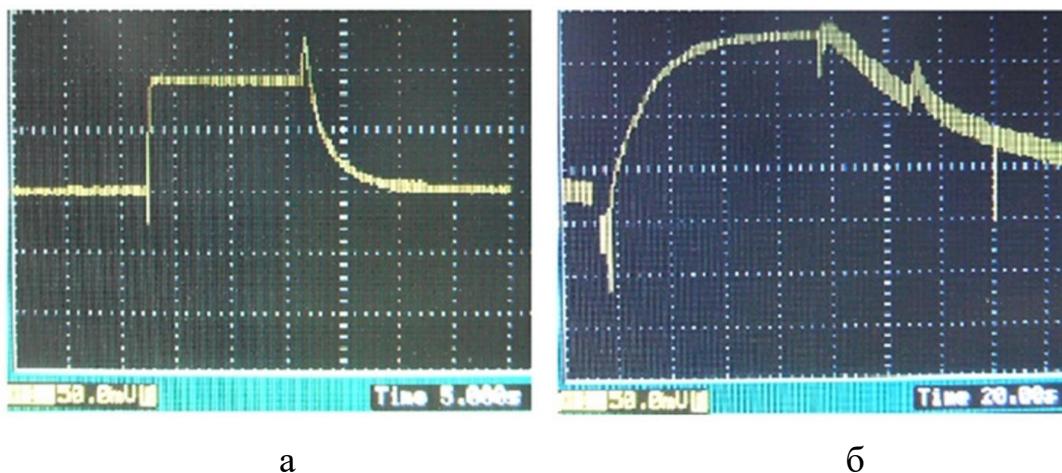


Рисунок 12 - Фотографія експериментальних осцилограм кінетики фотоіндукованого наростання та темного спаду струму фотопровідності в зразках сендвіч-структури ФПК на основі о-НГЕ + 1% мас SQ та коо-НГЕ-Фер2 + 1% мас SQ ($E = 3 \cdot 10^7$ В/м, $\lambda = 650$ нм, $I = 50$ Вт/м²)

Опромінення досліджуваного ФПК здійснювалося зі сторони ІТО-електроду світлом білого напівпровідникового світлодіоду. Момент початку опромінювання позначений вертикальною стрілкою.

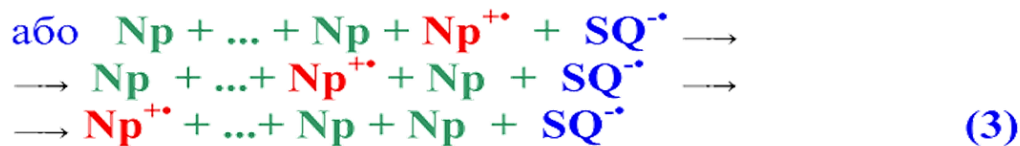
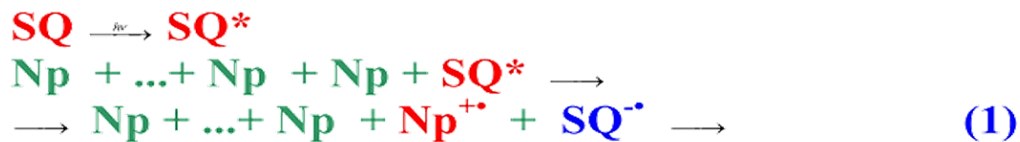
Залежність $j_{PH} - E$ (рисунок12) можна представити аналітичним виразом $j_{PHst}(E) \sim \exp(-(W_{0PH} - \beta E^{1/2})/k_B T_{eff})$, за допомогою якого описують процес фотогенерації носіїв заряду в нафтильмфсних ФПК [1,2]. Тут W_{0PH} - енергія активації фотогенерації, що дорівнює енергії кулонівського притягання між діркою та електроном в ЕДП, k_B - постійна Больцмана, $T_{eff}^{-1} = T^{-1} - T_0^{-1}$, $T_0 = 480-520$ К - характеристична температура.

При цьому також спостерігається зміна характеру кінетики фототока після початку опромінення світла і після його виключення (рисунок 15). У зразках на основі о-НГЕ + 1% мас SQ присутня тільки швидка складова кінетики фотоструму, у зразках на основі коо-НГЕ-Фер2 + 1% мас SQ після швидкої спостерігається уповільнена складова кінетики фотоструму, яка має істотний внесок у струм провідності і після вимкнення світла. Такі особливості

кінетики фототока і зменшення m залежності $j_{\text{PHst}} \sim I^m$ при переході від *o*-НГЕ + 1% мас SQ до коо-НГЕ-Фер2 + 1% мас SQ, вказують на те, що в останніх при опроміненні світлом утворюється об'ємний заряд, який контролює фотогенерацію і транспорт носіїв струму. Так як нафтивмісні ФПК характеризуються дірковим типом провідності, то можна вважати, що уповільнена складова кінетики фототока визначається захопленням нерівноважних дірок, яким відповідають катіон-радикали нафтилу. Останнє означає, що дірка буде захоплена на енергетичну пастку. Якщо дірка (катіон-радикал нафтилу) знаходиться поблизу $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, то є можливість для переходу електрона від $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ на катіон-радикал нафтилу, але при цьому утворюється фероценій катіон-радикал (з центральним іоном Fe^{3+}).

3.3 Схема фотогенерації

Наявність ефекту фотопровідності дозволяє зробити припущення, що в досліджуваних плівкових композитах під дією світла відбувається фотогенерація нерівноважних носіїв заряду. Молекула барвника SQ виконує роль центрів поглинання світла та фотогенерації нерівноважних носіїв заряду. Виходячи з цього факту та з урахуванням раніше розроблених модельних уявлень про процеси фотогенерації, рекомбінації та транспорту носіїв заряду в аморфних молекулярних напівпровідниках, можливу схему фотогенерації заряду в досліджуваних плівкових ФПК можна запропонувати наступним чином:



а також

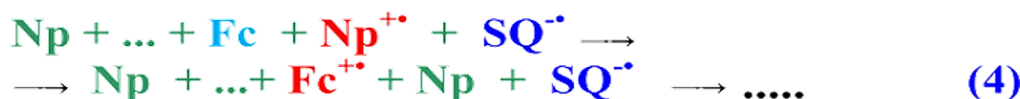
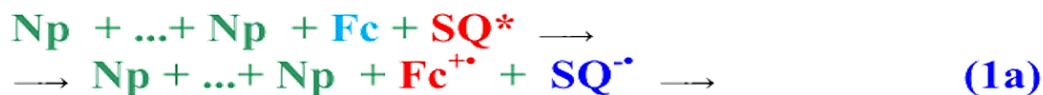


Схема 1 - фотогенерація нерівноважних носіїв заряду в ФПК на основі коо-НГЕ-Фер сенсibilізованого барвником SQ, де (1, 1a) - фотогенерація гемінальної електрон-діркової пари (ЕДП); (2, 2a) – рекомбінація ЕДП; (3) – Дисоціація гемінальної ЕДП; (4) – Утворення парамагнітного фероценієвого йону $\text{Fc}^{+\bullet}$. Np – умовне позначення настільних фрагментів молекули олігомера.

На першій стадії після поглинання кванта світла з енергією $h\nu$ молекули барвника SQ може або релаксувати назад в незбуджений стан, або захопити електрон з нафтильного чи фероценільного ядра - при цьому утворюється гемінальна електрон-діркова пара (ЕДП). Далі гемінальна ЕДП може потім або рекомбінувати або дисоціювати з утворенням рухомих вільних нерівноважних носіїв заряду. При цьому ВЗМО нафтильних та частково фероценільних ядер формують зону транспорту фотогенерованих дірок, а НВМО молекул барвника - зону транспорту фотогенерованих електронів.

3.4 Вплив зовнішнього магнітного поля на ефект фотопровідності

У відповідності з раніше прийнятими модельними уявленнями про фотогенерації та транспорті носіїв заряду в ППК з органічними барвниками [1] зростання j_{PH} при переході від коолігомерів, що не містять фероценільних фрагментів, до коолігомерів з найбільшим вмістом цих фрагментів може бути пов'язане зі збільшенням концентрації окисленого Fe (C_5H_5), що виконує роль каталізатора синглет-триплетної конверсії у ЕДП [8-11]. Для пояснення цього припущення уявимо, що після поглинання світла SQ відбувається утворення ЕДП в синглетному стані. Ймовірність дисоціації ЕДП може бути збільшена в результаті зростання швидкості синглет-триплетної конверсії у ЕДП, а саме через присутність поблизу ЕДП магнітних частинок [8,9]. Такими частинками є окислені $Fe(C_5H_5)_2$, концентрація (Q) яких збільшується при збільшенні фероценільних фрагментів. У процесі фотогенерації ЕДП утворюються катіони нафтилу, які є окисниками $Fe(C_5H_5)_2$, і при цьому утворюється високоспіновий фероценій катіон-радикал. Наше припущення підтверджується результатами вимірювань δj_{PHst} від H і E , що представлені відповідно на рисунках 13 та 14.

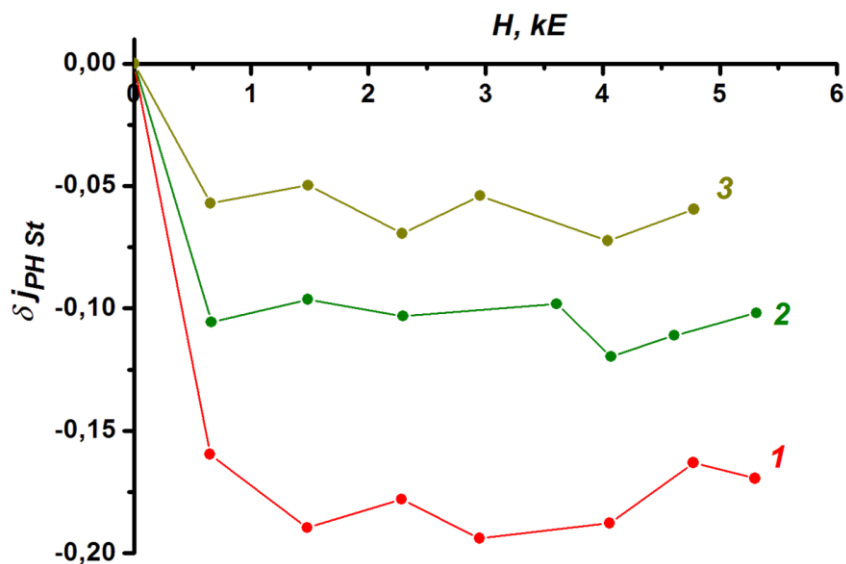


Рисунок 13 - Залежності $\delta j_{PHst}(H)$ в зразках з ФПК на основі о-НГЕ + 1% SQ (1), коо-НГЕ-Фер 1 + 1% SQ (2), коо-НГЕ-Фер 2 + 1% SQ (3) для $E = 2 \cdot 10^7$ В/м

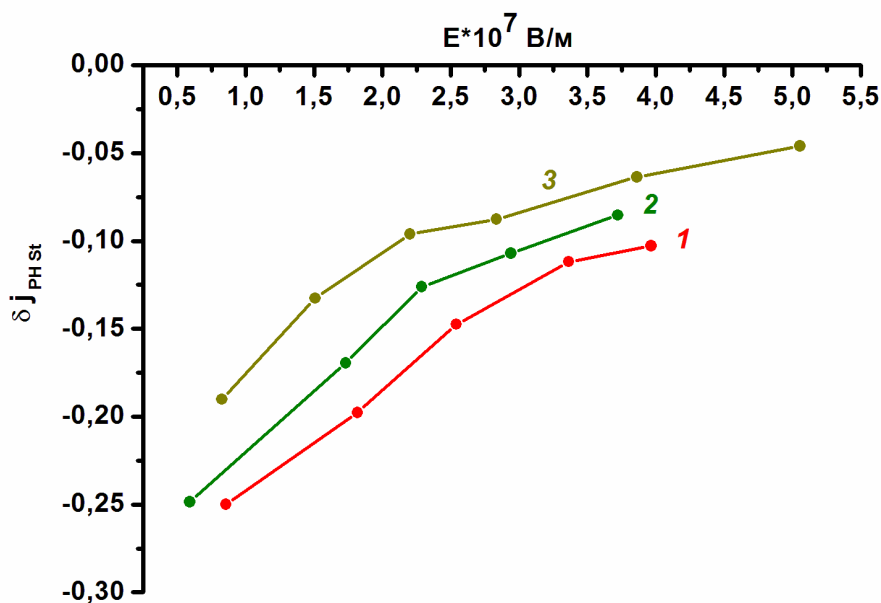


Рисунок 14 - Залежності $\delta j_{PHst}(E)$ в зразках з ФПК на основі о-НГЕ + 1%SQ (1), коо-НГЕ-Фер + 1%SQ (2), коо-НГЕ-Фер 2 + 1%SQ (3) для $H = 5$ кЕ

Відразу відзначимо, що ми не виявили впливу H на j_d , що свідчить про відсутність необхідності залучення до розгляду впливу сили Лоренца на транспорт носіїв заряду. Від'ємний знак δj_{PHst} свідчить про переважну більшість синглетних ЕДП, утворених в результаті фотогенерації [6,7]. Насичення залежності δj_{PHst} від H для $H > 1$ кЕ свідчить про необхідність врахування спінозалежних ефектів в механізмі фотогенерації носіїв заряду для досліджуваних ФПК, які проходять за механізмом надтонкої взаємодії (НТВ-механізму) [6,7]. Так як значення $|\delta j_{PHst}|$ для $H > 1$ зменшується при переході від ППК на основі о-НГЕ до коо-НГЕ-Фер1 та коо-НГЕ-Фер2 (при збільшенні концентрації $Fe(C_5H_5)_2$, то можна зробити висновок, що збільшення концентрації $Fe(C_5H_5)_2$ в ФПК сприяє збільшенню швидкості синглет-триплетної конверсії ЕДП і як наслідок - зростанню j_{PHst} .

Зроблені припущення можна проаналізувати за допомогою схематичної моделі. У молекул органічних барвників нижній збуджений триплетний стан

(T_1) має меншу енергію, ніж нижній збуджений синглетний стан (S_1). Випромінювальними є дозволені переходи між станами S_1 і S_0 , а переходи між T_1 і S_0 - заборонені. Для пояснення взаємозалежності процесів спінової конверсії та впливу δJ_{PHst} скористаємося схемою 2.

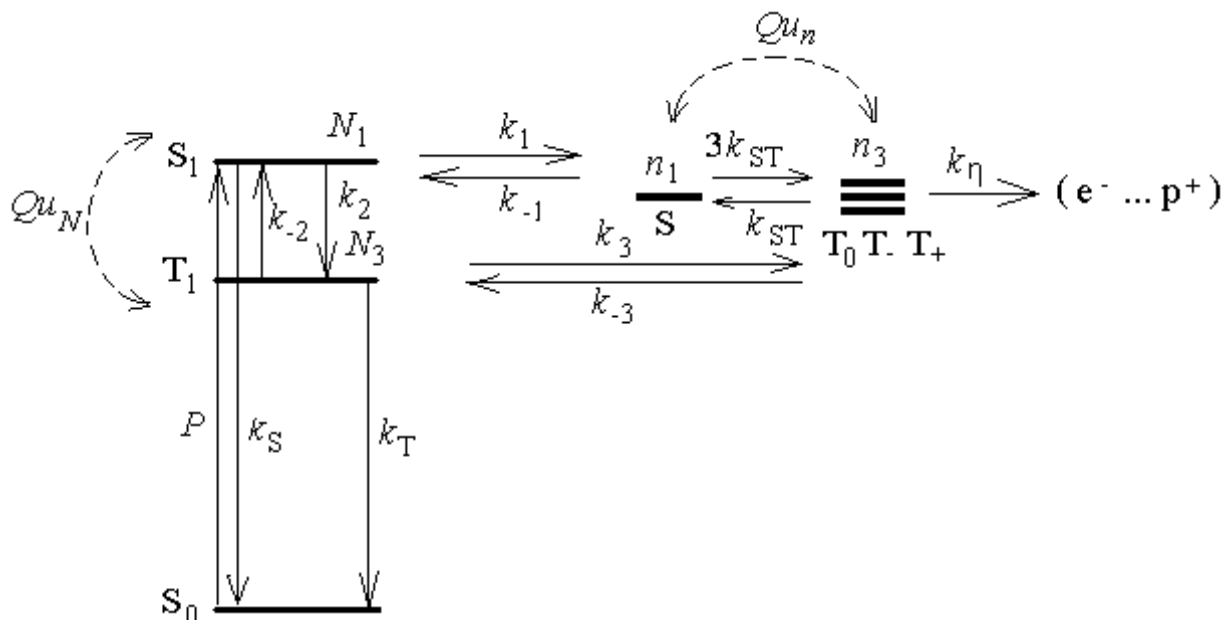


Схема 2 - Модельні уявлення про вплив фероценільних фрагментів на процеси фотогенерації, анігіляції та дисоціації ЕДП в створених нафтильмісних ФПК з скварилієвим барвником

Тут P – ефективність фотозбудження молекул барвника; N_1 , N_3 - концентрації молекул барвника відповідно в нижніх синглетному і триплетному станах; n_1 , n_3 - концентрації ЕДП відповідно в синглетному (S) і трьох триплетних станах (T_0 , T_+ , T_-); k_S , k_T - константи швидкості переходів S_1 - S_0 та T_1 - S_0 ; k_2 , k_{-2} - константи швидкості внутрішньомолекулярної конверсії S_1 - T_1 і T_1 - S_1 ; k_1 , k_{-1} - константи швидкості міжмолекулярної електронних переходів утворення і рекомбінації синглетних ЕДП; k_3 , k_{-3} - константи швидкості міжмолекулярних електронних переходів утворення і рекомбінації триплетних ЕДП; k_{ST} (H) - константа швидкості спінової конверсії ЕДП, яка зменшується зі зростанням H; u_N - константа, яка характеризує зміну співвідношення N_1 і N_3 при взаємодії збуджених молекул барвника з високоспіновою частинкою; u_n - константа, яка характеризує зміну спінового стану ЕДП при взаємодії з

високоспіновою частинкою; k_η - константа швидкості дисоціації ЕДП на вільні електрон (e^-) і дірку (p^+), яка не залежить від мультиплетності ЕДП і збільшується із зростанням напруженості зовнішнього електричного поля. Цій схемі відповідає система кінетичних рівнянь:

$$dN_1/dt = P + k_{-2}N_3 + k_{-1}n_1 + QN_3u_N - (Qu_N + k_S + k_2 + k_1)N_1, \quad (1)$$

$$dN_3/dt = k_2N_1 + k_{-3}n_3 + QN_1u_N - (Qu_N + k_T + k_{-2} + k_3)N_3, \quad (2)$$

$$dn_1/dt = k_1N_1 + k_{ST}(H)n_3/3 + Qn_3u_n - (k_\eta(E) + k_{-1} + k_{ST}(H) + Qu_n)n_1, \quad (3)$$

$$dn_3/dt = k_3N_3 + k_{ST}(H)n_1 + Qn_1u_n - (k_\eta(E) + k_{-3} + k_{ST}(H)/3 + Qu_n)n_3 \quad (4)$$

Вважаючи, що $j_{PHst} \sim k_\eta (n_1 + n_3)$ і для випадку $k_S \gg k_T$, $k_{-2} \ll k_{ST}$, k_{-2} , k_η ; $k_{-3} \ll k_{ST}$, k_3 , k_η , k_1 ; $k_3 \ll k_1$; $u_N = 0$ при $dN_1/dt = dN_3/dt = dn_1/dt = dn_3/dt = 0$ з співвідношень (1) - (4) не важко отримати:

$$\delta j_{PHst}(E) = \left\{ \left\{ \frac{k_\eta(E) + K}{1 + (k_{ST0} + u_n Q) / (k_\eta(E) + k_{ST0}/3 + u_n Q)} \right\} / \left\{ \frac{k_\eta(E) + K}{1 + (k_{ST}(H) + u_n Q) / (k_\eta(E) + k_{ST}(H)/3 + u_n Q)} \right\} \right\}^{-1}, \quad (5)$$

де $K = k_{-1} (k_2 + k_S) / (k_1 + k_2 + k_S)$, k_{ST0} - константа швидкості спінової конверсії ЕДП при $H = 0$. Результати чисельного моделювання залежності $\delta j_{PH}(E)$ для ФПК з плівками о-НГЕ, коо-НГЕ-Фер1 та коо-НГЕ-Фер2 проведені в рамках даної роботи (при фітінгу для спрощення були прийняті наступні значення констант швидкостей відповідних процесів: $k_3 = k_{-3} = 0$, $(k_1 + k_2 + k_S) = 10^{10} \text{ c}^{-1}$, $k_{-1} = 10^7 \text{ c}^{-1}$, $k_1 = 10^9 \text{ c}^{-1}$, $k_{ST0} = 10^6 \text{ c}^{-1}$, $k_\eta(E) = 10^7 \text{ c}^{-1}$ для $E = 10^8 \text{ В/м}$ [2]) свідчать на користь того, що співвідношення (5) якісно описує експериментальні залежності $\delta j_{PHst}(E)$ в досліджуваних ФПК і пояснює зменшення $|\delta j_{PHst}|$ з ростом E збільшення швидкості дисоціації ЕДП.

3.5 Фотодіелектричні дослідження

Додатковим підтвердженням впливу захоплення заряду на енергетичні пастки та його спектральної залежності є дослідження фотодіелектричного

ефекту створених ФПК а саме фотоємності, тобто зміни електричної ємності зразка ФПК при його опроміненні. Відомо, що накопичення в об'ємі плівкової системи значного об'ємного заряду призводить до суттєвого збільшення величини її ефективної діелектричної проникності і відповідно, до зростання електричної ємності системи. На відміну від тангенсу кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$, чутливого переважно до рухливого заряду в системі (оскільки тільки такий заряд, в процесі його руху в плівці, і обумовлює енергетичні втрати на тепло в зовнішньому змінному електричному полі, які і характеризує величина $\text{tg}\delta$), при діелектричних дослідженнях величина електричної ємності для ФПК, як правило, більш чутлива до малорухливого і захопленого на пастки заряду, оскільки концентрація рухливих носіїв заряду в багатьох ФПК (зокрема в створених в даній роботі) досить мала. Тому саме дослідження фотоємності (зокрема її кінетичних параметрів) у випадку наших ФПК повинні найкращим чином характеризувати захоплення на енергетичні пастки об'ємний фотогенерований заряд, що накопичується в об'ємі ФПК при опроміненні.

На рисунку 15 наведено результати фотодіелектричних досліджень при опроміненні зразків з вільною поверхнею ФПК

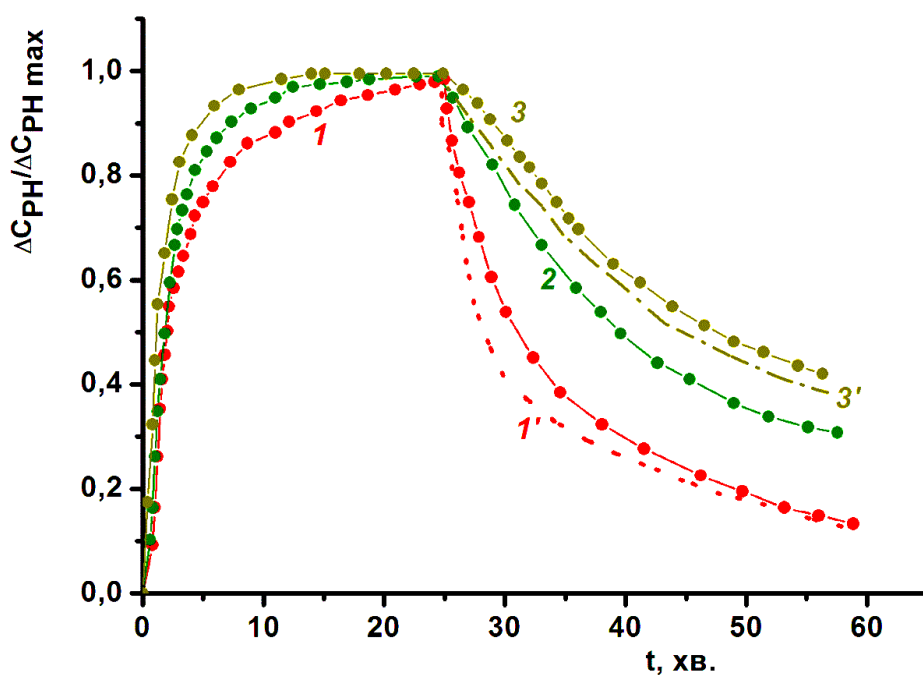


Рисунок 15 - Графіки ΔC_{PH} , нормовані на максимальні значення величини

($\Delta C_{PH \max}$), в залежності від часу після початку і закінчення опромінення світлом з $\lambda=650$ нм ($I=50$ Вт/м²) в зразках ІТО – о-НГЕ + SQ – Ag (1, 1'), ІТО – коо-НГЕ-Фер 1 + SQ – Ag (2), ІТО – коо-НГЕ-Фер 2 + SQ – Ag (3, 3').

Момент припинення опромінення вказано стрілкою. Графіки 1' і 3' виміряні в відповідних зразках після їх тривалого опромінення світлом без прикладення зовнішньої електричної напруги та із закороченими електричними контактами. При опроміненні ємність системи зростає в декілька разів і при збільшенні вмісту фероцінільних фрагментів в фпк сповільнюється кінетика наростання і особливо спаду ємності, що підтверджує раніше постульований нами ефект накопичення малорухливого заряду.

3.6 Інформаційні властивості

Для характеристики інформаційних властивостей отриманого середовища в плівкових ФПК записувалися голограми плоского хвильового фронту. При цьому контрольованим параметром була величина дифракційної ефективності (η), яка реєструвалася в -1 порядку дифракції та визначалася як відношення інтенсивності світла в першому порядку дифракції I_{-1} , до інтенсивності променя, який відновлює голограму I_0 : $\eta = I_{-1}/I_0$ в залежності від енергії ($I \cdot t$) світла, що потрапляє на ГРС, де I - інтенсивність світла, t - час експозиції. На рисунку 16 представлені графіки залежності η – ($I \cdot t$), що вказують на зростання фоточутливості ГРС при переході від ФПК без фероцінільних фрагментів, до ФПК із найбільшим їх вмістом.

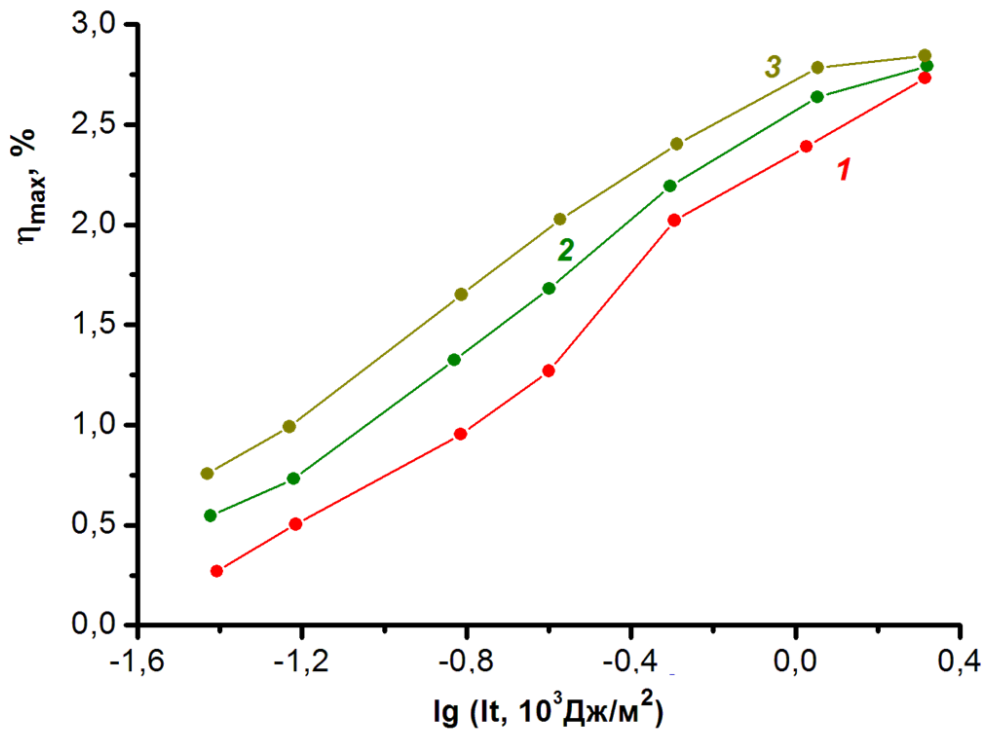


Рисунок 16 - Залежності $\eta - (I \cdot t)$, виміряні при записі голограм плоского хвильового фронту з просторовою частотою 500 мм^{-1} в ФПК на основі о-НГЕ + 1 мас% SQ (1), коо-НГЕ-Фер 1 + 1 мас% SQ (2), коо-НГЕ-Фер 2 + 1 мас% SQ (3)

ВИСНОВКИ:

- Створено нові магніточутливі забарвлені плівкові ФПК на основі фероценільмісних коолігомерів β -нафтилгліцидилового етеру сенсibilізованих сквараїновим барвником, які можуть використовуватися в якості реверсивних реєструючих голографічних середовищ для запису оптичної інформації фототермопластичним методом і досліджено їх фотопровідні та інформаційні властивості, а також магніточутливість ефекту фотопровідності в них.
- Виявлено, що при збільшенні вмісту фероценільних фрагментів у складі створених ФПК їх фотопровідність і голографічна чутливість в червоній області світла зростають, а магніточутливість ефекту фотопровідності навпаки зменшується.
- Виявлені ефекти пов'язані з впливом високоспінових окислених фероценільних фрагментів (фрагментів йону фероценію), що накопичуються в об'ємі ФПК при опроміненні, на спінову конверсію фотогенерованих ЕДП, а саме – збільшенням швидкості переходу синглетних ЕДП в триплетні, які мають довший час життя і більшу ймовірність дисоціації.
- Запропонована адекватна феноменологічна модель, що описує процеси фотогенерації, транспорту та рекомбінації носіїв заряду в створених ФПК, в якій враховується вплив високоспінових фрагментів фероценієвих катіонів на спінову конверсію фотогенерованих електрон-діркових пар

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников. - Киев: Лыбидь, 1994.
2. Pope M., Swenberg C.E. Electronic Processes in Organic Crystals. - Oxford: Clarendon Press, 1982.
3. Pope M., Swenberg C.E. Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers. 2nd ed. - Oxford: Oxford University Press, 1999.
4. Gill W.D. // J. Appl. Phys., 1972, v.43, №12, p.5033.
5. Давиденко Н.А., Ищенко А.А. // Теорет. и эксперим. химия, 2002, т.38, №2, с.84.
6. Ducharme S., Scott J.C., Twieg R.J., Moerner W.E. // Phys. Rev. Lett. - 1991. - 66. -P.1846-1850.
7. Borsenberger P.M. // J. Appl. Phys., 1990, v.62, №12, p.6263.
8. Kitamura T., Yokoyama M. // J. Appl. Phys., 1991, v.69, №2, p.821.
9. Bassler H. // In Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering. / Ed. by G.Hadzioannou and P.F. van Hutter. - Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
10. Г.Кувшинский, А.Давиденко, М.Комко «Физика аморфных молекулярных полупроводников», изд. Київ «Либідь» 1994 ст.4
11. Caulfield H.J. Handbook of Optical Holography. - New York: Academic Press, 1979.
12. Кувшинский Н.Г., Баженов М.Ю., Соколов Н.И. Голографическая регистрация на термопластических средах // Материалы VII Всесоюз. шк. по голографии,—Л., 1975,—С.354—381.
13. Murray C., Norris D., Bawendy M. // J. Am. Chem. Soc. - 1993. - 115. - P.8706-8715.
14. Свиридов Д.В. // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. - 1997. - 42, №5. - С.33-44.
15. Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М. // Оптика и спектроскопия. - 1997. - 83, №4. - С.685-690.

16. Акимов И.А, Денисюк И.Ю., Мешков А.М.// Журн. научн.и прикл. фотограф.- 1998.- 43, №4.-С.40-43.
17. Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Шапиро Б.И., Ванников А.В. // Журнал научной и прикладной фотографии. - 2001. - 46, №1. - С.13-19.
18. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных соединений. - Ленинград: Наука, 1967.
19. Комолов А.С. // Физика твердого тела, 2001, т.43, №2, с.379.
20. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. - М.: Физматгиз, 1963.
21. Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Зубаровский В.М., Толмачев А.И. // Теорет. и эксперим. химия, 1984, т.20, №4, с.443.
22. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А., Пивторак В.А., Чуприна Н.Г. // Журн. науч. и прикладной фотографии, 2001, т.46, №1, с.53.
23. Особенности кинетики объемной фотопроводимости тонких пленок карбазолсодержащих полупроводников / Н.Г.Кувшинский, Н.Г.Находкин, М.А.Заболотный и др. //УФЖ, — 1983.—Т.28, № 11.—С.1729—1738.
24. Ищенко А.А. // Оптика и спектроскопия, 1994, т.77, №5, с.771.
25. Onsager L. // J. Chem. Phys., 1934, v.2, №9, p.599.
26. Onsager L. // Phys. Rev., 1938, v.54, №5, p.554.
27. Kuvshinsky N.G., Reshetnyak V.V., Davidenko N.A. // J. Inf. Rec. Mater., 1990, v.18, №6, p.445.
28. Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G. // J. Inf. Recording, 1996, v.24, №3, p.289.
29. Новиков С.В., Ванников А.В. // Химическая физика, 1994, т.13, №3, с.92.
30. Тютнев А.П., Кундина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожидаева Е.Д. // Химическая физика, 2001, т.20, №12, с.25.
31. Лачинов А.Н., Загуренко Т.Г., Корнилов В.М., Фокин А.И., Александров И.В., Валиев Р.З. // Физика твердого тела, 2000, т.42, №10, с.1882
31. Кожушнер М.А., Мурясов Р.Р. // Химическая физика, 2000, т.19, №6, с.3.
32. Бондаренко В.Е., Журавлева Т.С., Мисуркин И.А., Титов С.В., Трахтенберг Л.И. // Химическая физика, 1999, т.18, №2, с.36.

33. Клеваник А.В. // Химическая физика. - 2000. - 19, №9. - С.27-35.
34. Л.Александрова. «Светочувствительные полимерные полупроводники. Обзор» изд. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия, 2004 ст 3.
35. <https://uk.wikipedia.org/wiki/Експлекс>
36. Кларк Т. Компьютерная химия. - М.: Мир, 1990.
37. Борисевич Н.А. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. - Минск: Наука и техника, 1967
38. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. - Новосибирск: Наука, 1978
39. Гольданский В.П., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. Туннельные явления в химической физике. - М.: Наука, 1986
40. Давиденко Н.А., Дервянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А. // Оптика и спектроскопия, 2001, т.91, №4, с.604.
41. Сирецкий Ю.Г., Кириллов А.Л., Бахшиев Н.Г. // Доклады АН СССР, 1984, т.275, №6, с.1463.
42. Люлин С.В., Неелов И.М., Готлиб Ю.Я. // Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2000, т.42, №8, с.1382.
43. Зайцев А.К., Шустер Г.Б., Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И. // 333 Химическая физика, 1994, т.13, №6, с.74.
44. Лазеры на красителях. / Под ред. Ф.П.Шефера. М.:Мир, 1976.
45. Силиньш Э.А., Тауре Л.Ф. Нейтральные состояния молекулярных кристаллов. Экситоны // Органические полупроводники. – М., 1980. – С. 14-29.
46. Сильньш Э.А., Курик М.В., Чапек В. Экситонные явления в ОМК. Локализация экситонов в фононном поле // Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Явления локализации и поляризации. – Рига, 1988. – С. 55-106.
47. Loutfy R.O., Hor Ah-M., Hsiao Ch.-K., Varanyi G., Kazmaier P. Organic photoconductive material // Pure & Appl. Chem. – 1988. – V.60, I.7. – P. 1047-1054.
48. М.В. Курик, Э.А. Силиньш, В. Чапек. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах (Рига, Зинатне, 1988).

49. А.В. Ванников, В.И. Сичкаръ, В.К. Матвеев. Радиационные явления в полимерах. Электрические свойства (М., Наука, 1982).
50. В.А. Колесников, Э.А. Силиньш. Изв. АН Латв. ССР, 5 41 (1982).
51. M. Silver, H. Bässler. Phys. Rev. Lett., 48 (5), 352 (1982).
52. P.M. Borsenberger, A.I. Ateya. J. Appl. Phys., 49 (7), 4035 (1978).
53. E.A. Silinsh, A.J. Yurgis. Chem. Phys., 94 (12), 77 (1985).
54. Э.А. Силиньш, В.А. Колесников, И.Я. Музыканте. Изв. АН Латв. ССР, 5, 14 (1981).
55. J. Noolandy, K.M. Hong. J. Chem. Phys., 70 (7), 3230 (1978).
56. A. Mozumder. J. Chem. Phys., 60 (11), 4300 (1974). J. Chem. Phys., 61 (3), 780 (1974).
57. P.J. Bounds, W. Siebrand, I. Eisenstin. Chem. Phys., 95, 197 (1985).
58. M. Scher, S. Racovsky. J. Chem. Phys., 81 (4), 1994 (1984).
59. B. Ries. Phil. Mag. B, 48 (1), 87 (1983).
60. J. Frenkel. Phys. Rev. B, 54, 647 (1938).
61. В.И. Гайдялис. Лит. физ. сб., 20 (8), 47 (1980).
62. Франсон М. Голография,- «Мир», Москва, 1972, с 5-7
63. Minkin, V.I. Light-controlled molecular switches based on bistable spirocyclicorganic and coordination compounds / V.I. Minkin // Russ. Chem. Rev. – 82. – 1. – С. 1 – 26.
64. Chan, Y.P. Ethoxylated bisphenol a dimethacrylate polyurethane polymer, spirooxazine, spiropyran, chromene dyes; ophthalmic lenses / Y.P. Chan, D. Henry, R. Meyrueix, J.J. Vial // US patent No. 5763511. – 1998.
65. Fuss, W. The Photochemical cis–trans Isomerization of Free Stilbene Molecules Follows a Hula-Twist Pathway / W. Fuss, C. Kosmidis, W.E. Schmidand, S.A. Trushin // Angew. Chem., Int. Ed. – 2004. – Т. 43. – №. 32. – С. 4178-4182.
66. Электрические свойства полимеров, под общей редакцией Сажина Б.И., изд-во «Химия» Ленинградское отделение 1970, 376 с.
67. Studzinsky S.L. // Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 589, 2014, PP. 183–194.
68. N.A. Davidenko, N. A. Derevyanko, M.A. Zabolotnyi, A.A. Ishchenko, N.G. Kuvshinskii, and S.L. Studzinskii // High Energy Chemistry, Vol. 39, No. 3, 2005, pp. 158–166.