

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра хімії високомолекулярних сполук
Кваліфікаційна робота
Редько Яни Олегівни

**Інформаційні та фотоелектретні властивості нових
мультифункціональних фотопровідних полімерних композицій
сенсibiliзованих органічними барвниками різних класів для
застосувань молекулярної фотоніки**
на здобуття освітнього ступеня «магістр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»
галузь знань 10 «Природничі науки»

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

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Савченко І.О.

“ _____ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

ВСТУП	3
РОЗДІЛ 1 Огляд літератури	4
1.1 Особливості фотогенерації у молекулярному напівпровіднику	4
1.2 Дисперсійна кінетика протікання фізико-хімічних процесів в конденсованій фазі	6
1.2.1 Загальні властивості дисперсійної кінетики фізико-хімічних процесів	7
1.2.2 Елементи теорії дисперсійної кінетики	8
1.3 Механізми та внески спектральної дифузії	12
1.3.1 Спектральна дифузія, індукована теплової молекулярної реорганізацією	13
1.3.2 Спектральна дифузія, індукована механічною деформацією	14
1.3.3 Фотоіндукована спектральна дифузія	16
1.3.4 Спектральна дифузія, індукована хімічною реакцією	17
РОЗДІЛ 2 Експериментальна частина	18
2.1 Об'єкти дослідження	18
2.2 Методи дослідження	19
2.2.1 Методики виготовлення зразків	20
2.2.2 Виміри спектрів оптичного поглинання	21
2.2.3 Методика вимірювань величин електро- та фотопровідності	22
2.2.4 Методика досліджень фотовольтаїчних властивостей ФПК	24
2.2.5 Методика запису голограм методом «фотовипалювання»	25
РОЗДІЛ 3 Обговорення експериментальних даних	27
3.1 Спектральні характеристики створених ФПК	27
3.2 Вивчення електро- і фотопровідності	28
3.3 Схема фотогенерації	29
3.4 Фотовольтаїчні властивості	30
3.5 Виявлення ефекту пам'яті	32
3.6 Інформаційні властивості	34
РОЗДІЛ 4 Висновки	36
РОЗДІЛ 5 Список літератури	37

ВСТУП

Світлочутливі полімерні напівпровідники сенсibilізовані барвниками різних класів за рахунок своїх фотопровідних властивостей є перспективними у напрямку сучасної полімерної хімії та широко використовуються у різних сферах молекулярної фотоніки, зокрема у голографічній інтерферометрії [1-3] та як світлодіоди, сенсори, оптичні перемикачі, тощо [4-7]. Тому дослідження таких систем, а особливо фото- і електрофізичних процесів, які відбуваються в них, є дуже важливим для цілеспрямованого створення фотопровідних полімерних композицій із заданими властивостями.

Метою нашої роботи було створити нові плівкові фотопровідні полімерні композиції (ФПК) сенсibilізовані органічними барвниками різних класів та дослідити можливий поліхроматизм їхньої кінетики, наявність внеску спектральної дифузії та оцінити відповідні кінетичні параметри відповідних за фотоелектретні властивості процесів фотогенерації, транспорту та захоплення на енергетичні пастки рухливих носіїв заряду в створених модельних системах, а також оптимізувати фотоелектретні характеристики створених модельних фоточутливих середовищ.

Також на базі даних, отриманих при дослідженні та аналізі кінетики процесів фотознебарвлення та формування фотоелектретного відгуку в створених модельних плівкових системах, отримати фоточутливе в широкому спектральному діапазоні (в видимій області) мультифункціональне плівкове полімерне реєструюче середовище для голографічного запису інформації з оптимізованими інформаційними та фотоелектретними характеристиками (для застосувань молекулярної фотоніки).

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 ОСОБЛИВОСТІ ФОТОГЕНЕРАЦІЇ У МОЛЕКУЛЯРНОМУ НАПІВПРОВІДНИКУ

Фотопровідні плівкові композиції (ФПК) мають принципово інший механізм фотогенерації носіїв заряду та поглинання світла у порівнянні з процесами які відбуваються у неорганічних матеріалах. Для органічних напівпровідників фотон поглинається окремою молекулою та такі перетворення характеризуються незначними міжмолекулярними взаємодіями типу взаємодій Ван-дер-Ваальса. Після поглинання фотону відбувається електронний перехід між енергетичними рівнями молекули з утворення нейтральних молекулярних збуджень - екситонів Френкеля[8].

Наступним етапом є дисоціація екситона, у результаті чого утворюються електрон-діркова пара (ЕДП), де електрон і дірка віддаляються один від одного на відстань r_0 – середню довжину термалізації[9-11]. При $r_0 > r_c$ (r_c – критична відстань кулонівського захоплення, $r_c = e^2/\epsilon kT$) утворюються вільні носії, а при $r_0 < r_c$ – СТ-стани (стани з переносом зарядів) (Рисунок 1.1), які на заключному етапі руйнуються з утворенням вільних носіїв заряду (Рисунок 1.2) [9,10].

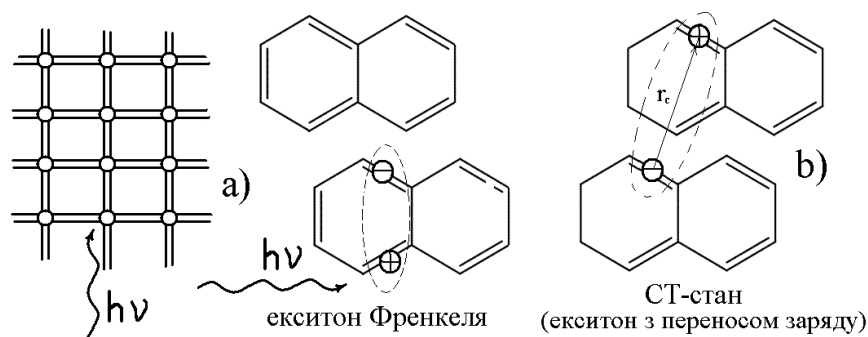


Рисунок 1.1 Схематичне зображення поглинання фотону ковалентним (а) та молекулярним (органічним) (б) напівпровідником.

Органічним напівпровідникам (фотопровідникам) у твердому стані притаманно збереження своїх властивостей через слабку міжмолекулярну взаємодію [11]. Фотопровідність органічних напівпровідників виникає через делокалізовані слабозв'язані π -електрони, які містяться у молекулах з поліспряженими зв'язками, освітлення яких перетворює їх на джерела вільних носіїв заряду.

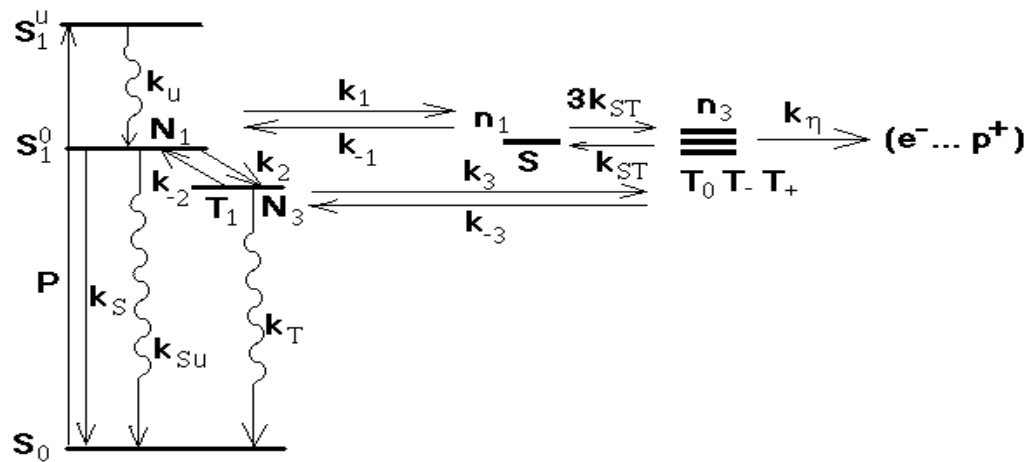


Рисунок 1.2Схема процесів фотогенерації, рекомбінації і дисоціації зарядів в ЕДП.

Однією із важливих властивостей нерівноважних носіїв заряду в ФПК це їх здатність бути захопленими на так звані пастки, які є локальними енергетичними станами, що продовжує час життя нерівноважних носіїв заряду, що неоднаразово було підтвержено експериментами [12-15,18]. Носії заряду можуть звільнитися з пасток за допомогою опромінення світлом або нагріванням відповідної речовини. Енергетичні пастки мають велике значення у процесах фотопровідності, люмінесценції та роботі різних електронних пристроїв, оскільки здатність твердого тіла переносити електричний струм залежить від потоку електронів і дірок крізь речовину[16,17].

Для оптимізування та покращення фотоелектретних характеристик фоточутливих середовищ подальшим їх застосуванням в середовищах для запису оптичної інформації методами електрографії та голографії, як фотоелектричних перетворювачів, і в фоторефрактивних середовищах потрібно врахувати та оцінити відповідні кінетичні параметри які відповідають за фотоелектретні властивості процесів фотогенерації, транспорту та захоплення на енергетичні пастки рухливих носіїв заряду. У модельних системах фотопровідних полімерних композиціях сенсibiзілованих барвниками відповідальними за ці процеси є внески дисперсійної кінетики та спектральної дифузії.

1.2 ДИСПЕРСІЙНА КІНЕТИКА ПРОТІКАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ В КОНДЕНСОВАНІЙ ФАЗІ

У всіх твердих середовищах, зокрема полімерних, як при хімічних так і при фізичних процесах спостерігається дисперсійна кінетика. *Дисперсійна* (або ще поліхроматична кінетика) є фундаментально ознакою твердофазних фізико-хімічних процесів.

Як відомо, реакційна здатність кожної частинки, навіть у газовій фазі, залежить від її квантового стану, що є причиною кінетичної нееквівалентності реагуючих частинок в кожний момент часу протікання реакції[19]. Реагуючі частинки кінетично нееквівалентні за рахунок відмінності в конформаційному стані частинок, в будові їх оточення, в просторовому розташуванні реагуючих частинок, в молекулярній рухливості самих частинок або оточуючого середовища, тощо[19-21]. Перегрупування структури твердого тіла можуть бути загальмовані, обмін між кінетично нееквівалентними станами одних і тих самих частинок буде заморожено. Тоді всю систему реагуючих частинок розділяють по ансамблям та охарактеризовують розподілом (набором) кінетичних констант[22-25].

Таким чином, кінетика хімічних або фізичних перетворень в такій системі є *дисперсійною* - такою, яка характеризується певним розподілом констант швидкостей, енергій активації або передекспоненційних множників, яку не можливо описати тільки однією кінетичною константою.

1.2.1 ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСІЙНОЇ КІНЕТИКИ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Дисперсійна кінетика спостерігається при процесах флуоресценції та фосфоресценції, рекомбінації радикалів та радикальних пар, рекомбінації зарядів, зокрема, гемінальної рекомбінації електрон-йонних пар в склоподібних матрицях, розпаді радикалів та при багатьох інших фізико-хімічних процесах, як і в органічних, так і в неорганічних середовищах .

Для дисперсійної (поліхроматичної) кінетики виділяють характерні загальні властивості[26]:

1. Реагуючі частинки у ході протікання реакції перетворюється ступінчасто, тобто при досягненні певної глибини перетворення в ізотермічних умовах процес різко уповільнюється і майже зупиняється (Рисунок 1.3).

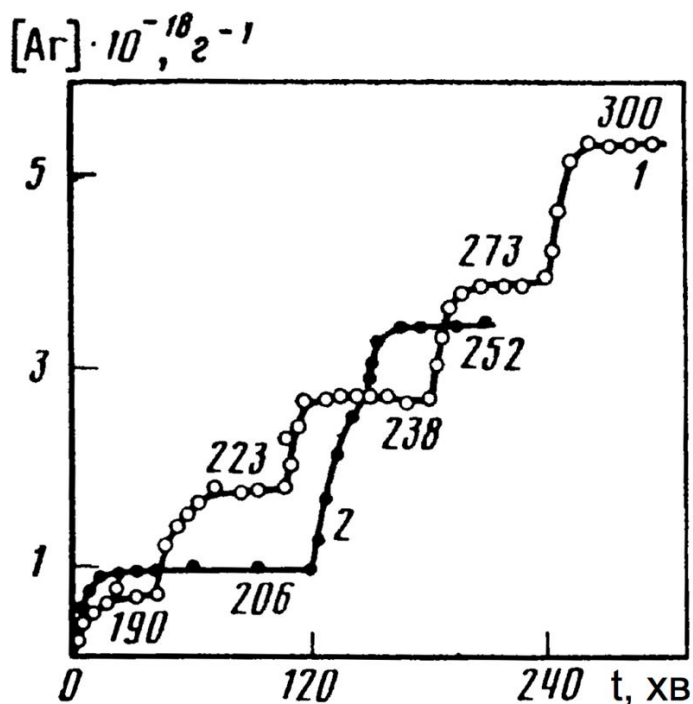


Рисунок 1.3 Ступінчаста кінетика виділення Ag, розчиненого в полістиролі. 1, 2 - номери експериментів, цифри на кривих позначають температуру в К.

2. Величина сходинки при даній температурі є функцією лише температури, але не способу розігріву.

3. Залежність концентрації частинок, які є стабільними при даній температурі (тобто величини сходинки) від температури описується кривою розморожування. Аналіз кривих розморожування дає інформацію про розподіл реагуючих частинок по відповідним ансамблям [27-28].

4. Процес часу виходу на сходинку залежить від конкретної природи відповідного процесу, від швидкості розігріву зразка, фізичної структури твердого тіла, від величини температурного стрибка ΔT , однак, величина сходинки залежить тільки від температури.

1.2.2 ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ ДИСПЕРСІЙНОЇ КІНЕТИКИ

Якщо маємо розподіл реагуючих частинок або реакційних центрів за, наприклад, енергіями активаціями, то вводиться функція розподілу $f(E)$,

тобто ймовірність того, що ця частинка належить ансамблю, у якому процес відбувається з енергією активації E [29,31].

За рахунок хімічної реакції або дифузії в кожному ансамблі зміна концентрації частинок підпорядковується кінетичному закону(1):

$$G[k(E), t] \quad (1)$$

Тоді концентрація частинок визначається співвідношенням (2):

$$n(t, T) = n_0 \int_{E_{min}}^{E_{max}} f(E) G[k(E), t] dE, \quad (2)$$

де n_0 - початкова загальна кількість частинок; E_{max} та E_{min} - межі, t -час.

Функція $G[k(E), t]$ для ансамблів, що прореагували, буде мати такий вигляд $G[k(E), t] \approx 0$, а ансамблі, які залишилися, зберігають частинки нереагуючими, для них $G[k(E), t] \approx 1$ [30,32-35].

У відповідності з рівнянням Арреніуса вираз для константи швидкості може бути представлено у вигляді рівняння (3):

$$k = k_0 e^{-E/RT}, \quad (3)$$

де k_0 - передекспоненційний множник у константі швидкості k , E - енергія активації процесу, R - газова стала.

Тоді рівність $kat \approx 1$, яка описує межу між реакційноздатними ансамблями та ансамблями, які залишилися, може бути представлена у логарифмічній формі (4):

$$E^* = RT \ln k_0 a t, \quad (4)$$

де E^* - енергія активації для тих частинок, які реагують при даній температурі, $a=1$ для реакції 1-го порядку і $a=n_0$ для реакції 2-го порядку.

Ансамблі, у яких $E < E^*$, реагують до даного моменту t , а ансамблі, у яких $E > E^*$, виживають (Рисунок 1.4). Тому буде вірною така рівність (5) [29]:

$$G[k(E), t] \approx G_0(E) = \begin{cases} 1 & \text{при } E > E^* \\ 0 & \text{при } E \leq E^* \end{cases} \quad (5)$$

У дійсності межа між двома типами ансамблів не занадто різка - вона займає інтервал порядку $\sim RT$, так як у межах цього інтервалу константа швидкості змінюється на порядок, і цієї умови достатньо, щоб провести чітку кінетичну межу між ансамблями.

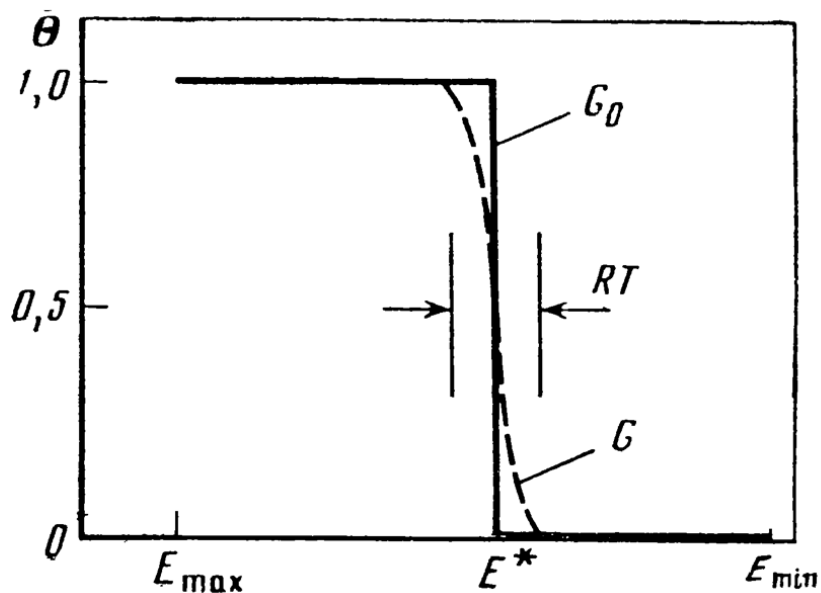


Рисунок 1.4 Функції розподілу частинок за енергіями активації, точна (G) та приближена (G_0) [29].

При звичайних значеннях E^* порядку $10 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ (1 ккал = 4,18 кДж) невизначеність на величину RT мало впливає на точність кінетичного аналізу. У зробленому наближенні число непрореагувавших частинок із рівняння (2) визначається співвідношенням (6):

$$n(T, t) = n_0 \int_{E^*}^{E_{\max}} f(E) dE \quad (6)$$

Функцію $f(E)$ дає крива розморожування $n_G(T)$, яка виходить вертикальним перерізом сімейства експериментальним кінетичних кривих $n(T, t)$, при достатньо великих часах, коли $n(t)$ уже майже не змінюється. Тобто, ці перетини дають величину сходинки $\frac{n_G(T)}{n_0}$.

$$\frac{d(n_G/n_0)}{dT} = -f(E) R \ln k_0 a t \quad (7)$$

Вертикальний переріз кінетичних кривих відповідає $t = \text{const}$ (7), звідки видно, що криві розморожування дають форму $f(E)$. Лінійність кривих розморожування є ознакою прямокутного розподілення $f(E)$.

Прямокутне розподілення найпоширеніше, і для цього випадку його можна описати наступним рівнянням [40]:

$$\frac{n(T, t)}{n_0} = \frac{E_{\max}}{E_{\max} - E_{\min}} - \frac{RT \ln k_0 a t}{E_{\max} - E_{\min}}, \quad (8)$$

де $k_0 \alpha t = \text{const}$.

Тобто, якщо є розподілення по енергіям активації, то визначення функції $f(E)$ і її параметрів проводиться наступним чином. По кривій розморожування встановлюють форму $f(E)$ і, представивши її аналітичною функцією виражають $n(T, t)$ через параметри функції $f(E)$. Найчастіше функція $f(E)$ близька до прямокутної функції; тоді криві розморожування лінійні, кінетичні залежності $n(T, t)$ лінійні в координатах $n(T, t) - \ln t$ при $T = \text{const}$, а їх нахил мало залежить від температури ($\sim RT$), по рівнянню (8).

Кінетична крива в координатах $n(T, t) - \ln t$ стає прямою лінією, нахил якої при кожній температурі дає значення $f(E^*)$. Цей результат був неодноразово підтверджений експериментами [36-39, 41-42].

Аналогічним чином аналізується розподілення по передекспоненціальним множникам [40].

Вираз для константи швидкості процесу можна записати:

$$k = k_0^1 \exp[-\eta - (E/RT)], \quad (9)$$

де $\eta = -\Delta S^\ddagger / R$, ΔS^\ddagger – ентропія активації.

Якщо розподілення по η описується функцією $\varphi(\eta)$ із межами η_{min} і η_{max} , при цьому $E = \text{const}$:

$$n(T, t) = n_0 \int_{\eta^*}^{\eta_{max}} \varphi(\eta) d\eta, \quad (10)$$

де $\eta^* = \ln k_0^1 \alpha t - \frac{E}{RT}$.

Аналогічно попередньому (для випадку розподіленню по величині енергії активації E) отримують (12):

$$n(t, T) = \frac{n_0}{\eta_{max} - \eta_{min}} \left(\eta_{max} + \frac{E}{RT} - \ln k_0^1 \alpha t \right) \quad (12)$$

Звідки отримують криву розморожування (13):

$$\frac{dn(t, T)}{dT} = - \frac{n_0}{(\eta_{max} - \eta_{min}) RT^2} \quad (13)$$

Із рівнянь (8) та (12) виходить, що нахил прямих $n(T, t) - \ln t$ при розподіленні $f(E)$ залежить від температури T , а при розподіленні $\varphi(\eta)$ не

залежить. Ця ознака є критерієм, який надає можливість розрізнати ці два розподілення.

Для опису дисперсійної кінетики для більш загального випадку використовують розподіл за $\ln k$ (або за вільною енергією активації ΔG^\ddagger), коли ансамблі реагуючих частинок розрізняються і за енергіями активації, і за передекспоненційними множниками. Їх виведення є аналогічним виведенню відповідних кінетичних рівнянь для попередніх розглянутих випадків, тому даний розподіл буде описуватись рівнянням [43,44]:

$$\Theta(T, t) = n(T, t) / n_0 = [\ln(k_{\min}/k_{\max})]^{-1} \cdot \ln(\alpha \cdot t \cdot k_{\min}) \quad (14)$$

З рівняння (14) при екстраполяції цієї ж залежності на $\Theta = 0$ знаходимо параметри розподілу k_{\min} та k_{\max} .

1.3 МЕХАНІЗМИ ТА ВНЕСКИ СПЕКТРАЛЬНОЇ ДИФУЗІЇ

Крім спектру констант швидкостей, тобто функції розподілу, ще однією фундаментальною кінетичною властивістю реакцій в твердих полімерах є обмін часток станами всередині функції розподілу - спектральна дифузія.

Критерієм швидкої спектральної дифузії (тобто критерієм переходу дисперсійної кінетики в монохронну) є умова [45]:

$$\tau_{\text{спектральної дифузії}} \ll \tau_x,$$

де $\tau_{\text{спектральної дифузії}}$ - характеристичний час спектральної дифузії із однієї області спектра в іншу, а τ_x - характеристичний час реакції з константою швидкості k_{\max} .

Спектральна дифузія здійснюється за різними механізмами - шляхом молекулярної реорганізації, індукованої тепловим рухом або механічним впливом, шляхом фотохімічного або фотофізичних впливу, а також за рахунок хімічної реакції.

1.3.1 СПЕКТРАЛЬНА ДИФУЗІЯ, ІНДУКОВАНА ТЕПЛОВОЮ МОЛЕКУЛЯРНОЮ РЕОРГАНІЗАЦІЄЮ

Загальним механізмом спектральної дифузії є тепловий молекулярний рух. Приклади теплового усереднення спостерігались у реакціях фотоокислення нафтацена, антрацена і рубрена в полікарбонаті, полістиролі, поліметилметакрилаті [52-53], які супроводжуються утворенням трансаннулярних пероксидів. Кінетика фотоокислення має чітко виражений ступінчастий характер і свідчить про кінетичної нееквівалентності реагуючих молекул, про спектр їх реакційної здатності.

Швидкість фотоокислення значно залежить від режиму даного окиснення (переривчастий або безперервний). Можливе відновлення реагуючих молекул (рубрен, антрацен) після досягнення кінетичної зупинки реакції у реакційноздатний стан шляхом темної термічної обробки зразків, що відновлює вихідне розподілення реагентів. Кінетика відновлення швидкості (або, іншими словами, кінетика відновлення початкового розподілу реагентів) показана на Рисунку 1.5 нижче:

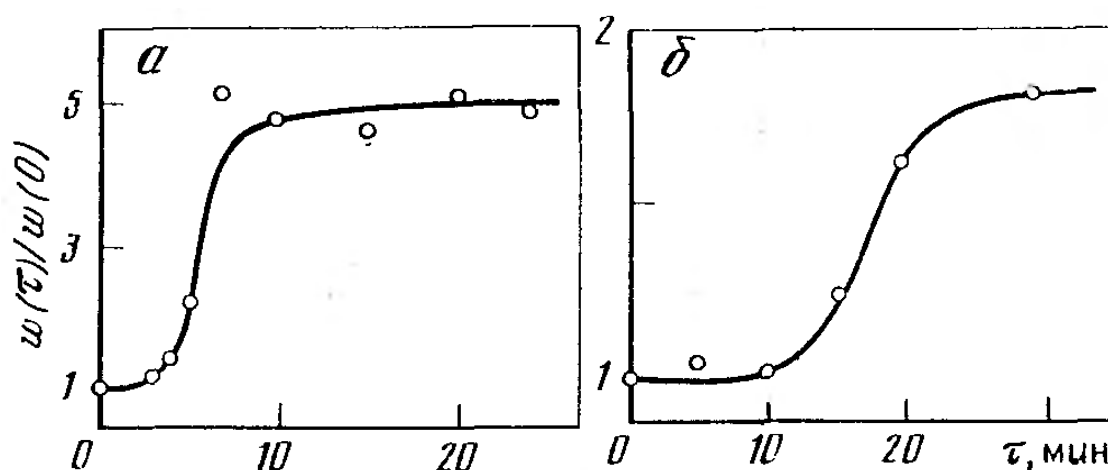


Рисунок 1.5 Залежність відносної швидкості фотоокислення від часу термоактивації нафтацена в полістиролі при 70 °С (а) і в поліметилметакрилаті при 52 °С (б).

Для відновлення швидкості фотоокислення до певної величини потрібен певний час термоактивації; чим більше час термоактивації, тим ближче відновлене розподілення до початкового. Очевидно, що термоактивація, тобто відновлення вихідного спектра, відбувається шляхом перебудови локального молекулярного оточення реагуючих частинок і тому вимагає подолання активаційних бар'єрів.

Якщо припустити що спектральна дифузія визначається однією кінетичною константою r , то це буде означати що всі молекули мають рівну ймовірність r змінювати свою реакційну здатність k , тобто відновити вихідну функцію розподілення. Тоді динаміка відновлення буде описуватись рівнянням з урахуванням нового розподілення буде мати вигляд [45]:

$$p(k, \theta) = \frac{p_0(k) \exp(-ktp)}{\int_k p_0(k) \exp(-ktp) dk} e^{-r\theta} + p_0(k)(1 - e^{-r\theta}), \text{ де (15)}$$

k - константа швидкості фотохімічного перетворення даного ансамблю молекул, $p_0(k)$ – початковий спектр реакційної здатності.

З рівняння (15) можна знайти набори кінетичних кривих для опису спектральної дифузії. А фотоокиснення ароматичних молекул у твердих полімерах є псевдомолекулярним процесом, кінетика якого, з урахуванням нееквівалентності молекул по реакційній здатності, описується простим рівнянням:

$$c(t) = \int_k p_0(k) \exp(-kt) dk, \text{ де (16)}$$

$c(t)$ - відносна концентрація реагуючих молекул, нормована до одиниці в початковий момент часу $t=0$.

1.3.2 СПЕКТРАЛЬНА ДИФУЗІЯ, ІНДУКОВАНА МЕХАНІЧНОЮ ДЕФОРМАЦІЄЮ

Явище спектральної дифузії відіграє важливу роль у процесах механічного руйнування полімерів. Воно призводить до того, що механічні деформації не тільки призводять до хімічного руйнування макромолекул (ця роль деформацій відома вже давно), але і активують радикали і радикальні процеси, які за відсутності деформації не мають місця, і ці процеси індукуються спектральною дифузією.

Також докази механоіндукованої спектральної дифузії було дано в роботі [47], в якій була досліджена ступінчаста кінетика перетворення $PO_2 + PH \rightarrow PO_2H + P^*$ пероксидних радикалів PO_2 в алкільні радикали P^* у твердому полістиролі.

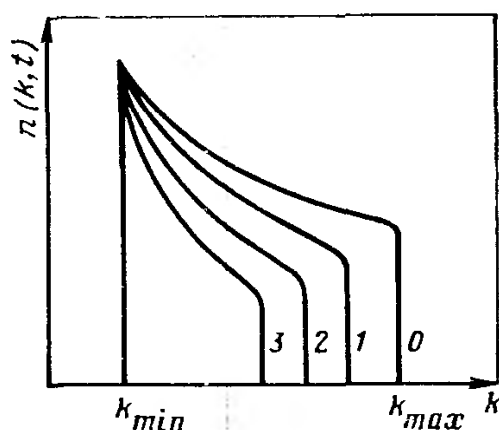


Рисунок 1.6 Функція розподілу (спектр) частинок по константам швидкості їх реакцій і зміна функції в часі за рахунок витоку активних частинок (послідовність 0-3).

У цій реакції початкове розподілення радикалів PO_2 по реакційній здатності (по константам швидкості k) є гіперболічним (рівняння 17).

$$n(k, 0) = [PO_2]_0 \{ \ln(k_{max}/k_{min}) \}^{-1} \cdot (1/k), \text{ де} \quad (17)$$

$[PO_2]_0$ - початкова концентрація пероксидних радикалів, генерованих механодеструкцією полімера.

У ході реакції в першу чергу реагують радикали з константами, близькими до k_{\max} і у результаті "витоку" цих найбільш активних радикалів розподілення $n(k, t)$ відрізняється від вихідного $n(k, 0)$. По мірі «витоку» активних радикалів з константами швидкості поблизу k_{\max} реакція сильно сповільнюється. Якщо тепер зупинити реакцію (наприклад, шляхом охолодження) і зробити при низькій температурі механічну обробку полімеру (наприклад, в кульовому млині), то при наступному нагріванні до вихідної температури перетворення $PO_2^* \rightarrow P^*$ знову відбувається в тих же умовах, при яких раніше уже була досягнута кінетична купинка [47].

У ході експерименту виявилось, що пероксидні радикали з однаковою хімічною структурою в одній і тій же реакції сильно розрізняються своєю реакційною здатністю і ці відмінності по константам швидкості складають декілька порядків. Через ці відмінності вигляд функції розподілення у ході реакції змінюється так як показано на Рисунку 1.6. Спочатку відбувається "витік" реакційноздатних радикалів і фронт функції зміщується в сторону менших констант швидкостей з одночасної трансформацією функції.

Тобто, ці експерименти доводять, що механічна деформація полімерів індукує спектральну дифузію і відновлює функцію розподілення, яка була змінена хімічною реакцією. Швидкість спектральної дифузії визначається інтенсивністю механічної деформації зразка.

1.3.3 ФОТОІНДУКОВАНА СПЕКТРАЛЬНА ДИФУЗІЯ

Такий вид спектральної дифузії характерний для всіх фотохімічних процесів у твердих тілах. Вперше цей механізм спектральної дифузії був виявлений в реакціях обміну лігандів при фотолізі комплексних сполук хрому [45]. По суті механізм даного явища можна описати як молекулярну

релаксацію, яка індукується енергією, що вивільняється при фотофізичному акті дезактивації молекул.

Підтвердженням того, що причиною спектральної дифузії є фотофізичні процеси безвипромінювальної деградації енергії збудженими молекулами є результати різних робіт[46], в одній з яких було показано, що при фотоокисленні родаміну бЖ в поліметилметакрилаті є розподіл молекул барвника по реакційній здатності. Ширина цього розподілу залежить від енергії фотолізу світла: для низькоенергетичних квантів цей розподіл широкий, для високоенергетичних - сильно звужується. Причина звуження полягає в тому, що для високоенергетичних фотонів є вищим внесок релаксації енергії в решітку і інтенсивніше відбувається спектральна дифузія і усереднення кінетичної нееквівалентності.

1.3.4 СПЕКТРАЛЬНА ДИФУЗИЯ, ІНДУКОВАНА ХІМІЧНОЮ РЕАКЦІЄЮ

Четвертий механізм усереднення кінетичної нееквівалентності - хімічний. Хімічні реакції, що переводять макрорадикали (або інші активні частинки) з одного локального оточення в інше, змінюють стан частинок, індукують спектральну дифузію частинок по функції розподілу і усувають їх кінетичну нееквівалентність. Так, реакції деполімеризації кінцевих макрорадикалів і приєднання мономерів до них призводять до зміни локальних станів макрорадикалів і до усереднення їх нееквівалентності.

Кількісний опис хімічно індукованої спектральної дифузії для деяких найпростіших випадків дано в різних роботах [48-51]. Наприклад, для реакції $\text{PO}_2^+ + \text{PhOH} \rightarrow \text{POOH} + \text{PhO}^{\bullet}$ пероксирадикалів поліпропілену з 4-алкілфенолами з кількісного аналізу кінетики отримані параметри розподілу $\ln(k_{\max} / k_{\min}) \approx 2 \div 10$, причому чим вище активність фенолу в цій реакції, тим ширше розподіл. Далі було показано, що зворотна реакція $\text{PhO}^{\bullet} + \text{POOH}$

→ PhOH + PO₂[•] підпорядковується таким же кінетичним закономірностям і спектральна дифузія всередині функції розподілу керується хімічною реакцією.

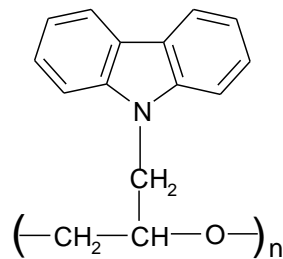
Поки що неможливо застосувати чіткий кінетичний опис для хімічно індукованої спектральної дифузії, через складність процесу, однак досить важливим наслідком такого явища є нівелювання кінетичних констант у твердих тілах у порівнянні з константами відповідних рідкофазних реакцій[54].

Отже, для органічних напівпровідникових полімерних композицій функція розподілу (спектр констант швидкості) і обмін часток станами всередині функції розподілу (спектральна дифузія) є фундаментальними кінетичними властивостями реакцій які відбуваються в них[55]. Позитивною особливістю функції розподілу є її гіперболізм. Це характерно для різноманітних процесів: для перетворення макрорадикалів, для фотоокислення молекул барвників, для дифузійного переміщення частинок, для обертальної дифузії. Фізичні причини такої універсальності функції розподілу поки незрозумілі та з'ясування цих причин становить одну з проблем хімічної фізики реакцій в твердих полімерах.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

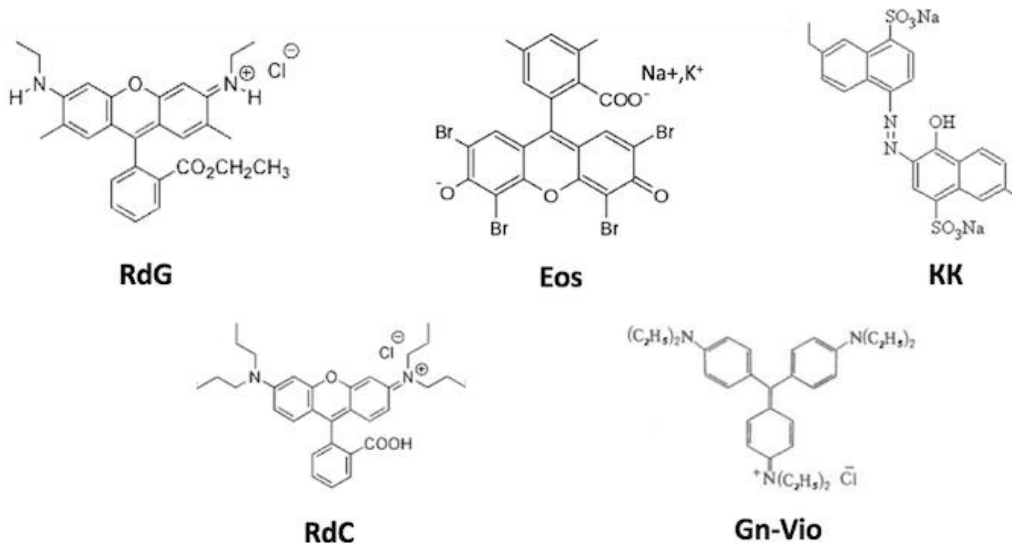
2.1 ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Було створені фоточутливі полімерні плівкові композиції на основі фотопровідного олігомеру олігоепоксипропілкарбазолу (ОЕПК), допованих добавками органічних барвників різних класів, зокрема трифенілметановими та ксантеновими. Формула матриці наведена нижче.



ОЕПК

Для досліджень були обрані модифіковані барвники: Родамін G (RdG), Еозин (Es), Кислотний червоний (КК), Родамін С (RdC), Генціанвіолет (Gn-Vio), формули яких наведені нижче.



2.2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

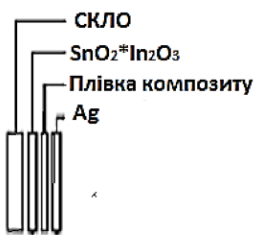
2.2.1 МЕТОДИКИ ВИГОТОВЛЕННЯ ЗРАЗКІВ

Для досліджень були виготовлені зразки двох типів: (а) у вигляді зразків з вільною поверхнею полімерної плівки (скляна підкладка - тонкий електропровідний шар ІТО ($\text{SnO}_2\cdot\text{In}_2\text{O}_3$) - плівка композиту (ПК)) та (б) у вигляді, так званих, зразків сандвіч-структури (скляна підкладка - електропровідний шар ІТО ($\text{SnO}_2\cdot\text{In}_2\text{O}_3$) - плівка композиту (ПК) – Ag-електрод) [57]. Полімерні плівки отримували методом поливу на відповідні скляні підкладки розчинів суміші полімеру з барвником з наступним висушуванням. Плівки висушували в термошафі протягом 24-41 годин при температурі $+80^\circ\text{C}$. Товщина плівки, що вимірювалася за допомогою інтерференційного мікроскопу МІІ-4, складала $\sim 1-2$ мкм. При виготовленні зразків сандвіч – структури, срібні електроди (контакти) наносили на відповідні полімерні плівки за допомогою спеціальної срібної пасту [56-57].

Далі наведені схеми відповідних зразків, які були використані для досліджень:



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



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

Рисунок 2.1

Схеми зразків, що використовувались для досліджень.



Рисунок 2.2 Фотографія зразка сандвіч-структури з плівкою полімеру (у даному випадку ОЕПК+ 10 мас.% Gn-Vio).

На фотографії (Рисунок 2.2), 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 полімеру. Для отриманих ФПК досліджувалися спектри оптичного поглинання, електро- та фотопровідність, фотовольтаїчні, а також фотодіелектричні властивості.

Зразки сандвіч-структури використовували для вимірів струмів електро- та фотопровідності, для фотодіелектричних та фотовольтаїчних досліджень. Зразки з вільною поверхнею полімерної плівки використовували для вимірів спектрів оптичного поглинання, для фотовольтаїчних досліджень створених ФПК модифікованим методом Кельвіна та в якості середовищ для запису оптичної інформації.

2.2.2 ВИМІРИ СПЕКТРІВ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ

Спектри оптичного поглинання вимірювали в досліджуваних плівкових ФПК в зразках з вільною поверхнею за допомогою спектрофотометра Perkin Elmer lambda-20 (UV/VIS) в діапазоні довжин хвиль $\lambda=400-800$ нм.

2.2.3 МЕТОДИКА ВИМІРЮВАНЬ ВЕЛИЧИН ЕЛЕКТРО- ТА ФОТОПРОВІДНОСТІ ЗРАЗКІВ ФПК

Електро- і фотопровідні властивості створених композицій досліджували в зразках ФПК з вільною поверхнею в електрофотографічному режимі методом фотозатухання поверхневого потенціалу зі застосуванням коронного розряду як при позитивному так і при негативному знаку поверхневого заряду зразків плівкових композицій. На Рисунку 2.3 наведена схема відповідного електрофотографічного експерименту.

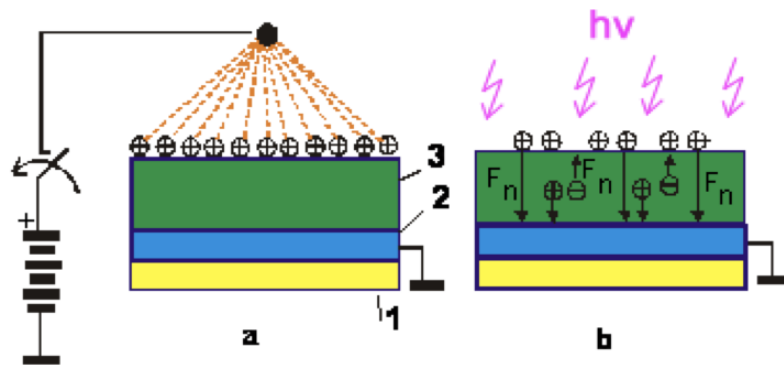


Рисунок 2.3 Схема електрофотографічного експерименту.

На початковому етапі поверхню плівки ФПК заряджається в коронному розряді - при цьому матеріал композиту опиняється в досить великому електричному полі, потім після припинення зарядки за допомогою модифікованого методу динамічного зонда Кельвіна (див. далі) проводиться спостереження за кінетикою спаду електричного потенціалу зарядженої поверхні плівки без опромінення і при опроміненні світлом.

Також у зразках сандвіч-структури з контактами $\text{SnO}_2\text{In}_2\text{O}_3$ (ITO) і Ag (ITO-плівка композиту-Ag) вимірювали величини густин стаціонарних струмів електро- (темнової) (j_T) та фотопровідності (j_Φ) при змінній полярності напруги електродів сандвіч-структури за допомогою запам'ятовуючого USB-осцилографу BM 8020.

Величини густин стаціонарних струмів фотопровідності вимірювали в електрофотографічному режимі методом фотоопору в зразках сандвіч-структури при їхньому опроміненні зі сторони прозорого електроду $\text{SnO}_2 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ світлом з довжиною хвилі $\lambda > 400$ нм, як в області поглинання досліджуваних плівкових композитів так і за її межами. Прикладену напругу U змінювали в діапазоні 10-300 В. При цьому в якості джерела світла опромінення використовували напівпровідникові світлодіоди або лазер з максимумом випромінювання $\lambda_{\text{max}} = 633$ нм (червоний). Величину густини стаціонарного фотоструму $j_{\text{ф}}$ визначали відповідно як різницю між j і $j_{\text{т}}$, де j – стаціонарна величина густини повного (загального) струму в умовах опромінення.

Величини густин стаціонарних струмів $j_{\text{д}}$ та $j_{\text{рн}}$ вимірювали в залежності від величини напруженості постійного зовнішнього електричного поля E та $\lambda_{\text{ит}}$ світла опромінення.

В цих експериментах величину E напруженості зовнішнього електричного поля ($E=U/L$ де L – товщина полімерної плівки (1–1,2 мкм), U – електрична напруга на контактах) змінювали в межах (2×10^7) – (2×10^8) В/м (Рисунок 2.4).

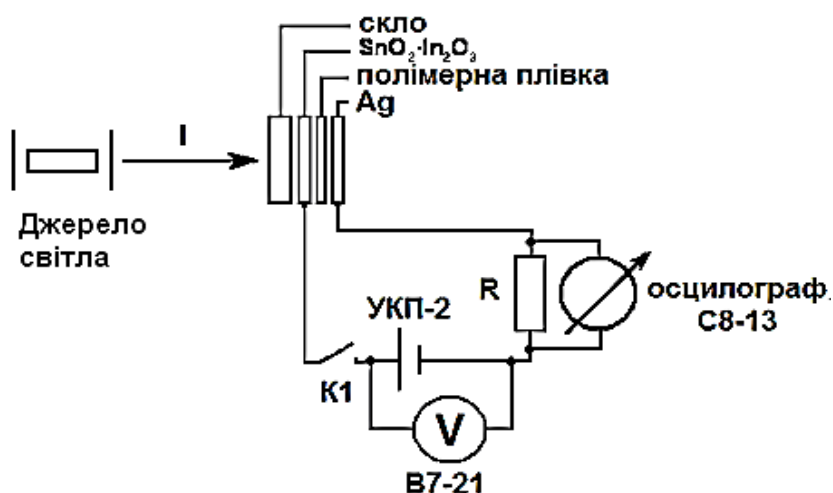


Рисунок 2.4 Схема експериментальної установки для вимірювання густин електричних струмів електро- (темнової) та фотопровідності зразків.

2.2.4 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ ФОТОВОЛЬТАЇЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СТВОРЕНИХ ФПК

Для визначення фотовольтаїчних характеристик у зразках із вільною поверхнею плівки ФПК застосовується метод вимірювання потенціалу поверхні за допомогою динамічного зонду (модифікований метод Кельвіна) за допомогою схеми що у спрощеному вигляді зображена на Рисунку 2.5). Вибір цієї методики для досліджень обґрунтований тим, що в цьому випадку відсутній вплив контактної різниці потенціалів, яка виникає в зразках сандвіч-структури з електродами з різних матеріалів, на фотопроекти в плівках ФПК.

При цьому вимірювали величину електричного потенціалу (V_{PH}) вільної поверхні плівки ФПК відносно електроду ІТО до опромінення, його (V_{PH}) зміни під час (t) опромінювання з боку прозорого електропровідного шару ІТО, а також після вимкнення світла. В якості зонду використовується пластина Ag діаметром 4 мм. Частота коливання зонду складала - 4 кГц. Кінетику зміни V_{PH} в зразках із вільною поверхнею ФПК плівки реєстрували за допомогою запам'ятовуючого осцилографу *RIGOL DS1102E*. При дослідженні характеристик фотовольтаїчного відгуку V_{PH} у зразках з вільною поверхнею плівки ФПК методом Кельвіна опромінювання ФПК випромінюванням відповідних світлодіодів здійснювалося в активну область зонда з боку скляної підложки та прозорого ІТО-електрода .

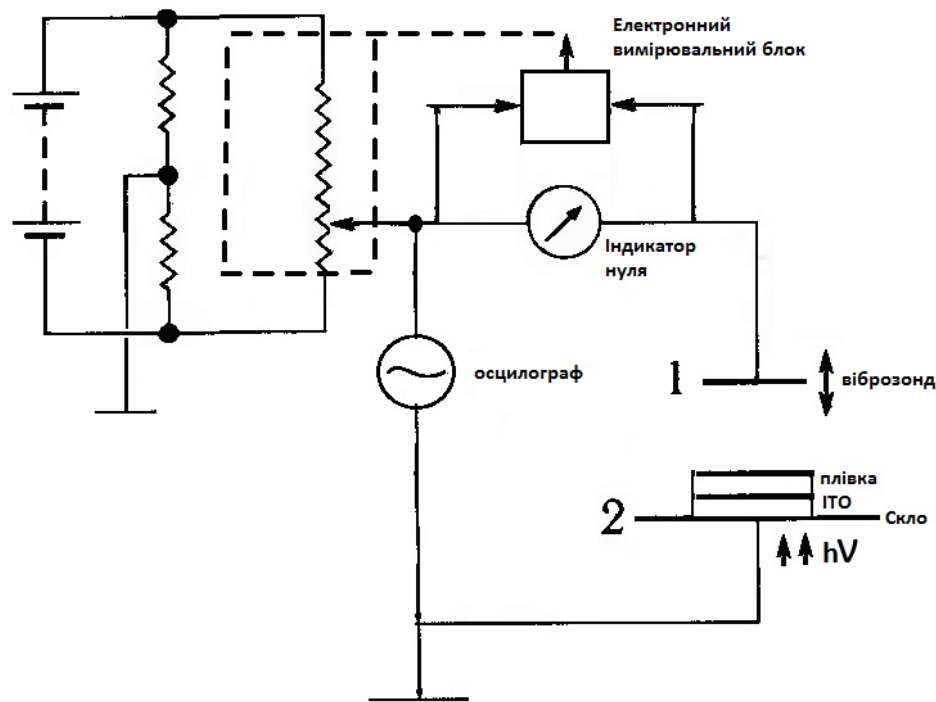


Рисунок 2.5Схема експериментальної установки для фотовольтаїчних вимірювань модифікованим методом Кельвіна.

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.

2.2.5 МЕТОДИКА ЗАПISУ АМПЛІТУДНИХ ГОЛОГРАМ ПЛОСКОГО ХВИЛЬОВОГО ФРОНТУ МЕТОДОМ «ФОТОВИПАЛЮВАННЯ»

Амплітудні голограми плоского хвильового фронту (ПХФ) у створених плівкових композитах, записували методом «фотовипалювання» (знебарвлення в окремих точках зразка). Лазерний промінь поділяється навпіл за допомогою дільника променя після чого, утворені промені знову зводяться на плівці ФПК, інтерференційна картина яка при цьому

утворилася – запам'ятовується середовищем. Схема експерименту, яка пояснює процес запису таких голограм представлена на Рисунку 2.6.

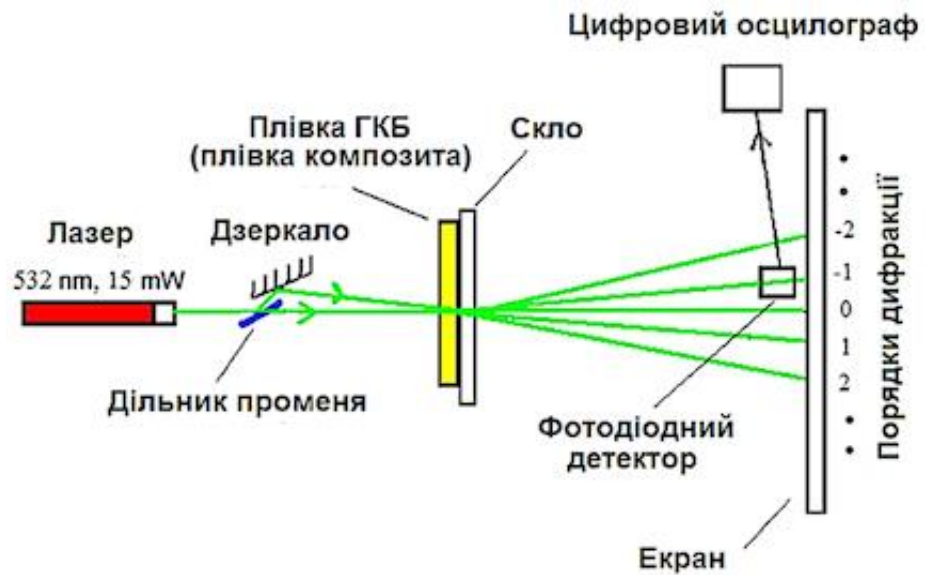


Рисунок 2.6Схема експерименту, яка пояснює процес запису амплітудних голограм плоского хвильового фронту методом «фотовипалювання».

Окремі місця у плівці, куди попадає світло з різною інтенсивністю, будуть характеризуватися різним оптичним пропусканням (різна прозорість) і, як наслідок, коефіцієнт пропускання плівки буде промодульований вздовж її поверхні розподілом інтенсивності світлової картини, що записується – така модуляція і буде представляти собою дифракційну ґратку, тобто амплітудну голограму ПХФ.

Для запису використовувався зелений лазер з $\lambda_{\max} = 532\text{нм}$ і потужністю 15 мВт, просторова частота $W=160$.

РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1 СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТВОРЕНИХ ФПК

Нами було створено мультифункціональні фотопровідні композиції на основі олігоепоксипропілкарбазолу, доповані добавками органічних барвників ксантенового та трифенілметанового типів.

Плівкові олігомерні композиції без додавання домішок барвників не володіють власним поглинанням світла (слабко поглинають видиме світло) та не проявляють ефекту фотопровідності. А плівки ФПК, які доповані домішками органічних барвників ксантенового та трифенілметанового типів характеризуються інтенсивним поглинанням з максимумом 565 нм (Рисунок 3.1). Дані поглинання ФПК сенсibilізованих барвниками обумовлені довгохвильовими ($\pi \rightarrow \pi^*$) електронними переходами в молекулах барвника.

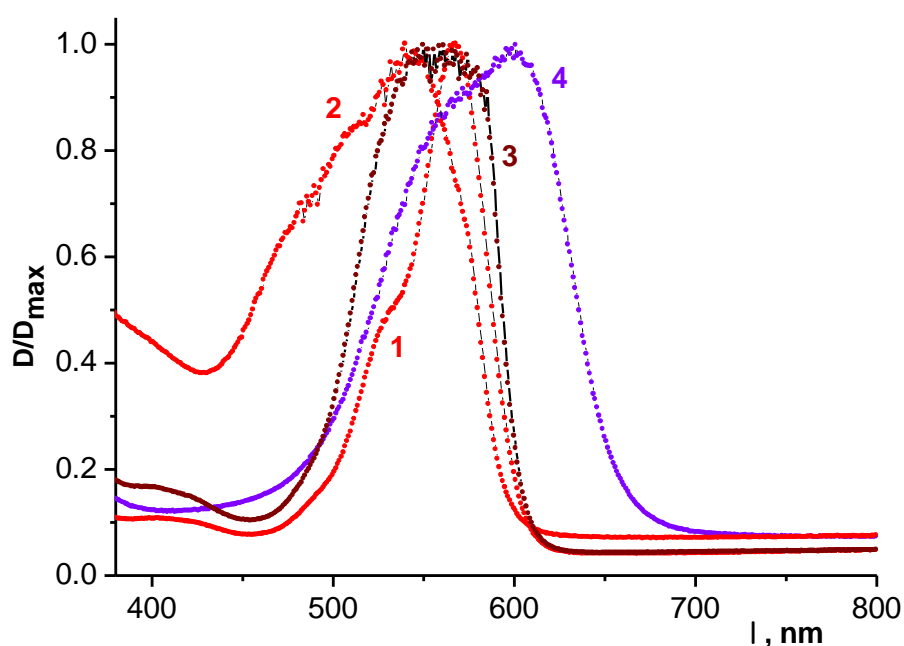


Рисунок 3.1 Спектри оптичного поглинання ФПК типу ОЕПК + 1 мас. % RdC (1), ОЕПК + 10 мас. % RdC (2), ОЕПК + 1 мас. % RdG (3) та ОЕПК + 1 мас. % Gn-Vio (4).

3.2 ВИВЧЕННЯ ЕЛЕКТРО- І ФОТОПРОВІДНОСТІ

Електро- і фотопровідність спостерігались в електрофотографічному режимі методом фотозатухання поверхневого потенціалу з використання коронного розряду при позитивному знакові заряду поверхні ФПК.

Освітлення досліджуваного ФПК здійснювалося зі сторони ІТО-електроду світлом білого напівпровідникового світлодіоду. Етап початку випромінювання вказано вертикальною стрілкою .

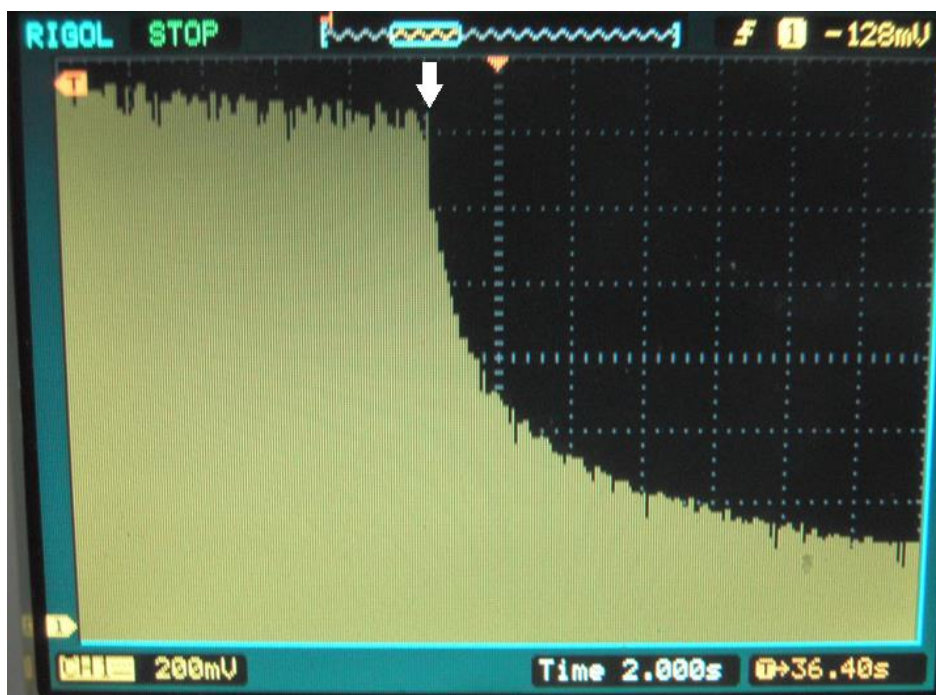


Рисунок 3.2 Фотографія осцилограми кінетики темного та фотоіндукованого спаду електричного потенціалу зарядженої поверхні ФПК на основі ОЕПК +1 мас. % RdC ($I = 40 \text{ Вт/м}^2$).

Як показано на осцилограмі (Рисунок 3.2) в досліджуваному зразку ФПК спостерігається плавне темнове стікання заряду з поверхні, а також досить стрімке фотоіндуковане зменшення поверхневого потенціалу. Швидке зменшення поверхневого потенціалу свідчить про те, що досліджуваний ФПК проявляє напівпровідні властивості.

3.3СХЕМА ФОТОГЕНЕРАЦІЇ

Присутність ефекту фотопровідності дозволяє висунути гіпотезу, що в досліджуваних плівкових композиціях при дії енергії світла відбувається фотогенерація нерівноважних носіїв заряду. Молекули органічних барвників ксантенового та трифенілметанового типів виконують роль центрів поглинання світла та фотогенерації нерівноважних носіїв заряду. Виходячи з цієї істини та з урахуванням попередньо створених модельних уявлень про процеси фотогенерації, рекомбінації та транспорту носіїв заряду в аморфних молекулярних напівпровідниках, можливий механізм фотогенерації заряду в досліджуваних плівкових фотопровідних полімерних композиціях, допованих добавками барвників різних класів, спрощено можна запропонувати наступним чином.

Після фотозбудження (поглинання кванта світла з енергією $h\nu$) на першій стадії молекула барвника може або релаксувати назад в незбуджений стан, або захопити електрон з карбазолільного ядра при утворюється гемінальна електрон-діркова пара (ЕДП) (рівняння 1 на Рисунку 3.3). Далі ця гемінальна ЕДП може потім або рекомбінувати (рівняння 2 на Рисунку 3.3) або дисоціювати з створенням рухомих вільних нерівноважних носіїв заряду (рівняння 3 на Рисунку 3.3). При цьому ВЗМО карбазолільних ядер створюють зону транспорту фотогенерованих дірок, а НВМО молекул барвника - зону транспорту фотогенерованих електронів.

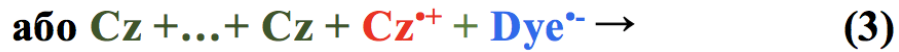
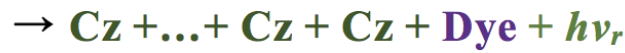
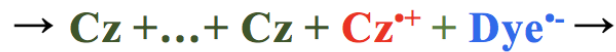


Рисунок 3.3Схема фотогенерації нерівноважних носіїв заряду в ФПК на основі фотопровідного ОЕПК+Dye, де (1)-фотогенерація гемінальної електрон-діркової пари (ЕДП), (2)- рекомбінація ЕДП, (3,3')-дисоціація гемінальної ЕДП, Dye - барвник, Dye^{•-} + Dye^{•+}- електрон-діркова пара.

3.4ФОТОВОЛЬТАЇЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Досліджувані плівкиполімерних композитів з високою концентрацією барвника-сенсibilізатора виявилися фоточутливими і при опроміненні в області поглинання цього барвника- виявляють фотопровідність (фотовольтаїчний ефект). На Рисунку 3.4 представлена кінетика фотовольтаїчного відгуку в зразках ФПК на основі ОЕПК + 1% мас. Gn-Vіо, стрілкою показано момент припинення опромінення світлом білого світлодіоду ($I = 50 \text{ Вт/м}^2$), з боку прозорого ІТО електроду.

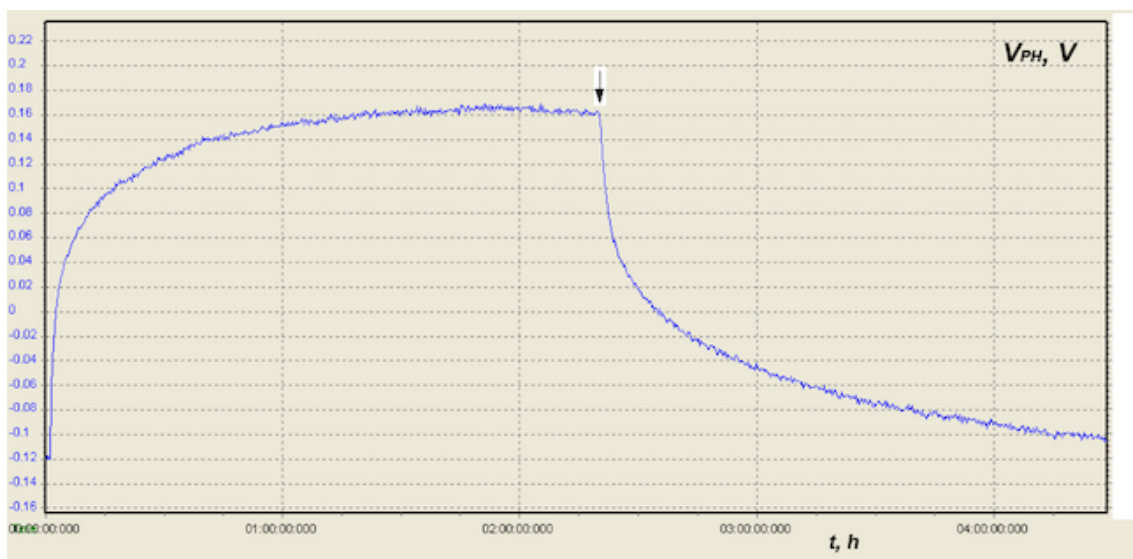


Рисунок 3.4 Кінетична крива фотоіндукованого наростання та темної релаксації фото-вольтаїчного відгуку в зразку з вільною поверхнею ФПК на основі ОЕПК + 1 мас. % Gn-Vio.

Кінетична крива на рисунку 3.4, в зразку на основі ОЕПК, показує, що зростання і спадання сигналу характеризується наявністю швидкої та повільної складової. Більше того, спад сигналу завжди набагато повільніше відбувається ніж його наростання. Це свідчить про помітний вклад процесів захоплення фотогенерованих рухливих носіїв заряду на енергетичні пастки, такими пастками для дірок в нашому ФПК можуть бути так звані фізичні димери або переддимерні стани утворені карбазолільними ядрами (Рисунок 3.5).

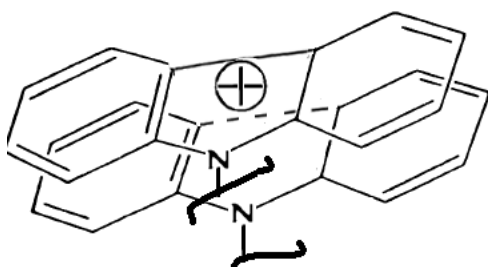


Рисунок 3.5 Схематичне зображення дірки захопленої на енергетичну пастку – «фізичний димер», утворений двома квазіпланарними карбазолільними ядрами.

Також було виявлено, що спостерігається нормальний позитивний знак ефекту фотопровідності, у порівнянні з, наприклад, нефотопровідною матрицею ПВС (Рисунок 3.6). У матриці ОЕПК з дірковою провідністю зростає ефективність фотогенерації носіїв заряду та утворюється допоміжна енергетична зона транспорту дірок.

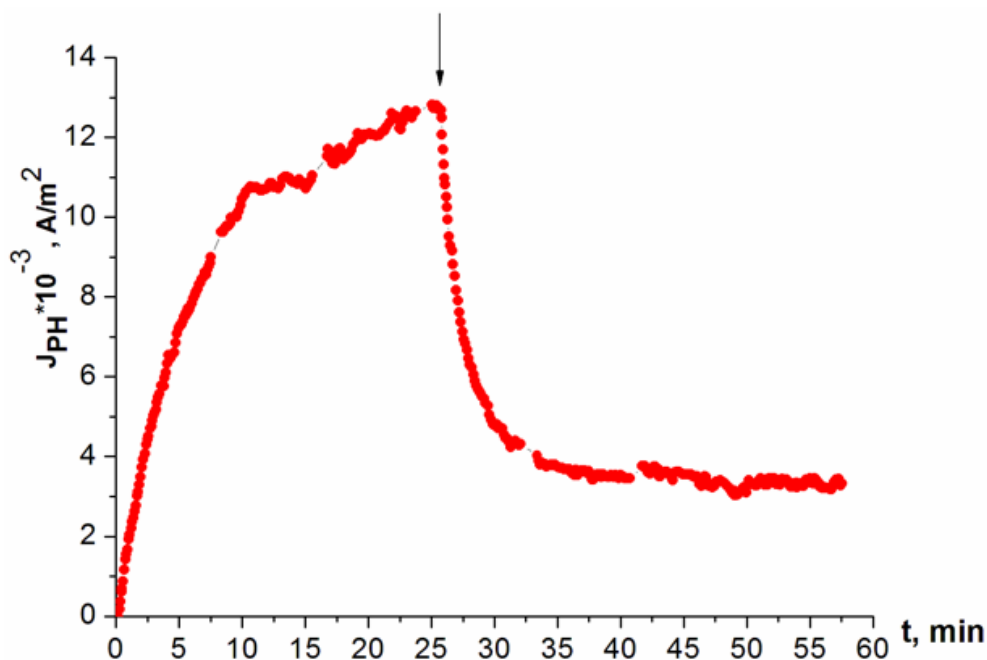


Рисунок 3.6 Кінетика фотоіндукованого наростання та темної релаксації густини струму фотопровідності J_{PH} в зразку сендвіч-структури ІТО - ОЕПК + 20 мас. % Gn-Viо- Ag ($E_0 = 7,5 \cdot 10^7$ В/м, $I = 50$ Вт/м²). Стрілкою позначено момент припинення опромінення.

3.5 ВИЯВЛЕННЯ ЕФЕКТУ ПАМ'ЯТІ

Цілковитим підтвердженням значного внеску процесів скупчення чималого об'ємного малорухливого заряду в фотопровідних полімерних композиціях при опроміненні є виявлений нами ефект пам'яті досліджуваного ФПК на передопромінення їх світлом. Даний ефект пам'яті демонструють епюри та осцилограми (Рисунок 3.7) та (Рисунок 3.8).

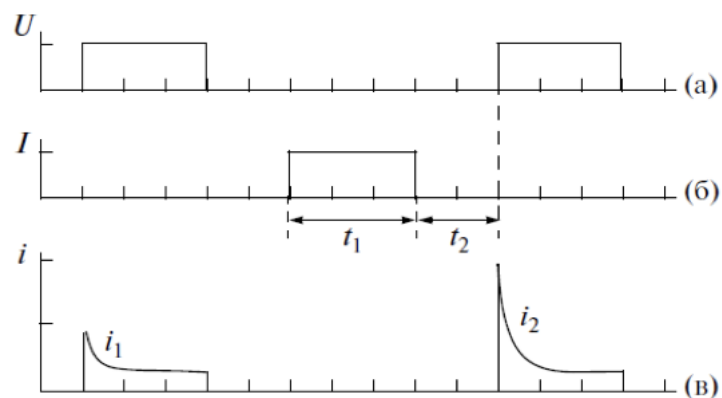


Рисунок 3.7 Елюри включення електричної напруги (а), опромінення світлом (б) і вимірювань струму провідності (в) в зразках сендвіч-структури ФПК.

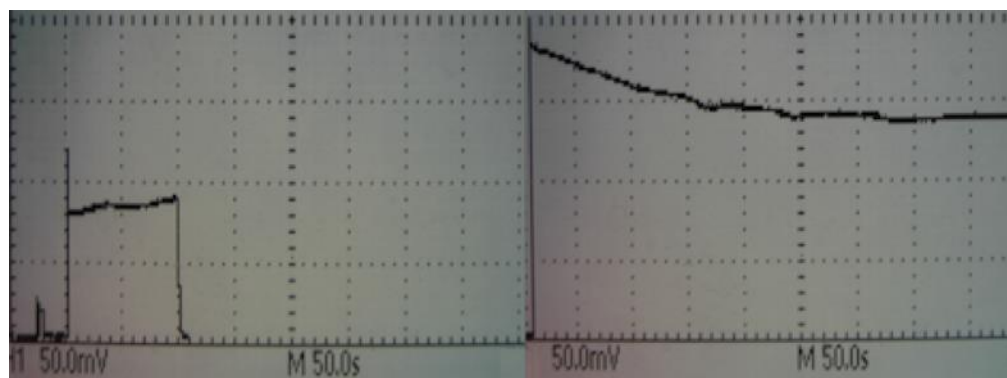


Рисунок 3.8Оцилограма, що демонструє ефект «пам'яті» в зразку сендвіч-структури ІТО - ОЕПК + 20 мас. % Gp – Ag при опроміненні світлом білого світлодіоду ($I = 50 \text{ Вт/м}^2$).

Такий результат виникає, коли після опромінення в області поглинання барвника, при умовах неприсутнього зовнішнього електричного поля, спостережується зростання електропровідності плівкових полімерних

композитів порівнюючи з попередньо неопроміненими зразками композитів. Можна припустити, що цей оригінальний ефект пов'язаний із накопиченням об'ємного заряду під час передопромінення в умовах відсутності зовнішнього електричного поля (електрична напруга прикладена до зразку $U = 0$), через, наприклад, захоплення його на досить глибокі енергетичні пастки, які можуть знаходитись у таких композиціях.

Також можна зробити припущення, що під час опромінення зменшується концентрація центрів рекомбінації носіїв заряду ФПК, однак для більш ґрунтовного встановлення природи цього ефекту необхідний додатковий аналіз даного ефекту.

3.6 ІНФОРМАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ

Створені фотопровідні полімерні композиції можуть бути використанні як голографічні реєструючі середовища для нереверсивного запису інформації, доказом цього є властивість досліджень ФПК фотознебарвлюватись при їх тривалому опроміненні та факт, що продукти захоплення заряду молекули барвника є слабкозабарвленими. Для характеристики інформаційних властивостей ФПК, записувалися голограми плоскохвильового фронту.

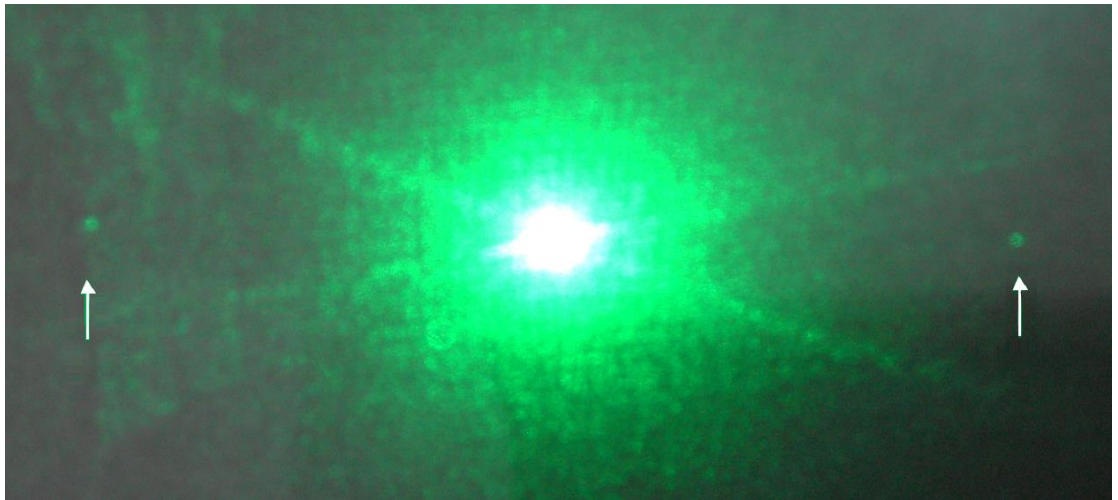


Рисунок 3.8 Фотографія відновленого зображення амплітудної голограми ПХФ, записаної в плівці ФПК на основі ОЕПК+3%Gn-Vіо.

У якості параметру, який контролювався при записі, була дифракційна ефективність η , яка реєструвалася в 1 порядку дифракції. Дифракційна ефективність склала $\eta = 0,15\%$

РОЗДІЛ 4. ВИСНОВКИ

1. Створено нові фотопровідні олігомерні композиції на основі ОЕПК з добавками барвників-сенсibilізаторів трифенілметанового та ксантенового типів.
2. Виявлено, що створені плівкові композиції проявляють фотоелектретні властивості, тобто генерують довгоживучий фотовольтаїчний відгук.
3. Виявлені особливості фотоелектричних властивостей створених ФПК обумовлені з наявністю в них широкого спектру енергетичних пасток для рухливих носіїв заряду, що пов'язано з особливостями протікання дисперсійної кінетики та спектральної дифузії у даних системах. Виявлений ефект доводить можливість використання композицій як комірок пам'яті.
4. Показана можливість застосування створених плівкових композитів в якості голографічних реєструючих середовищ для нереверсивного запису оптичної інформації.

РОЗДІЛ 5. ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1.N.A. Davidenko, I.I. Davidenko, V.A. Pavlov, N.G. Chuprina, E.V. Mokrinskaya, (2020), Photoconducting polymeric nanocomposites and their application in holographic interferometry, In *Micro and Nano Technologies, Handbook of Nanomaterials for Manufacturing Applications*, Elsevier, 2020, Pages 345-417.
2. Rahmouni, Anouar, et al. "Photoassisted holography in azo dye doped polymer films." *The Journal of Physical Chemistry B*120.43 (2016): 11317-11322.
- 3.Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Полимерные композиты для информационных технологий. ИПЦ «Киевский университет». 2016, 319с.
4. Chowdhury, Faisal I., et al. "Preparation and Characterization of Polymer based Electrolytes for Dye-sensitized Solar Cell Application." *Journal of Applied Science & Process Engineering*8.1 (2021): 750-764.
5. Aithal, Shubhrajyotsna, and P. S. Aithal. "ABCD analysis of Dye-doped Polymers for Photonic Applications." *IRA-International Journal of Applied Sciences* 4.3 (2016): 358-378.
- 6.Horowitz G. Organic transistors // *Klauk H. Organic Electronics, Materials, Manufacturing and Applications*. – Weinheim, 2006. – P. 3-32.
- 7.Lewis J. Material challenge for flexible organic devices // *Materials Today*. – 2006. – V.9, I.4. – P. 38-45.
- 8.Силиньш Э.А., Тауре Л.Ф. Нейтральные состояния молекулярных кристаллов. Экситоны // *Органические полупроводники*. – М., 1980. – С. 14-29.
- 9.Силиньш Э.А., Тауре Л.Ф. Основные механизмы фотогенерации в молекулярных кристаллах // *Органические полупроводники*. – М., 1980. – С. 34-38.
- 10.Киприанов А.И. Введение в электронную теорию органических соединений. – Киев: Наукова думка, 1975.

- 11.Лашков Г.И., Ермолаев В.Л. Триплет-триплетный перенос энергии по цепям ароматических полимеров. Триплетный экситон в полимерах // Оптика и спектроскопия.- 1967.- Т.22, No5,- С.848-851.
- 12.Y.A. Alibwaini, O.M. Hemeda, R. El-Shater, T. Sharshar, A.H. Ashour, Abdul-Wali Ajlouni, E.A. Arrasheed, A.M.A. Henaish, (2021) Synthesis, characterizations, optical and photoluminescence properties of polymer blend PVA/PEG films doped eosin Y (EY) dye,Optical Materials, Volume 111,2021,110600.
- 13.Yahia, I. S., & Keshk, S. M. A. S. (2017). *Preparation and characterization of PVA/Congo red polymeric composite films for a wide scale laser filters. Optics & Laser Technology, 90, 197–200.*
- 14.N.A. Davidenko, L.I. Fenenko, A.A. Ishchenko, M. Kuzma, P.S. Smertenko, S.V. Svechnikov,(2001), Charge flow in polymer films on PEPC base doped by polymethine dyes,Synthetic Metals,Volume 122, Issue 1,2001, 173-175.
- 15.Kadyrov, D. I., Rummyantsev, B. M., Sokolik, I. A., & Frankevich, E. L. (1982). *Study of the mechanism of charge carrier generation in poly(N-epoxypropylcarbazole). Polymer Photochemistry, 2(4), 243–256.*
- 16.Klopffer W . Transfer of electronic excitation energy in polyvinylcarbazole // J.Chem.Phys.- 1969.- Vol.50, No6.- P. 2337-2345.
- 17.A.J. Heeger, in: N.S. Sariciftci (Ed.), Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Excitons versus Semiconductor Band Model, World Scientific, Singapore, 1997.
- 18.Qi-Dan Ling, Der-Jang Liaw, Chunxiang Zhu, Daniel Siu-Hung Chan, En-Tang Kang, Koon-Gee Neoh, (2008) Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms,Progress in Polymer Science,Volume 33, Issue 10,2008, 917-978.
- 19.Skrdla, P. J. (2014). *Dispersive kinetic models predict variation of the activation energy with extent of conversion observed experimentally in isoconversional data. Thermochimica Acta, 578, 68–73.*

20. Wong, N. Z., Ogata, A. F., & Wustholz, K. L. (2013). *Dispersive Electron-Transfer Kinetics from Single Molecules on TiO₂ Nanoparticle Films*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(41), 21075–21085.
21. Tan, J. A., Rose, J. T., Cassidy, J. P., Rohatgi, S. K., & Wustholz, K. L. (2016). *Dispersive Electron-Transfer Kinetics of Rhodamines on TiO₂: Impact of Structure and Driving Force on Single-Molecule Photophysics*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(37), 20710–20720.
22. Wustholz, Kristin L., et al. "Dispersive kinetics from single molecules oriented in single crystals of potassium acid phthalate." *The Journal of Physical Chemistry C* 111.26 (2007): 9146-9156.
23. Kanematsu, Y., et al. "Effects of dispersive burning kinetics on hole-burning spectrum in dye-doped polymers." *Chemical physics letters* 147.1 (1988): 53-58.
24. Kanematsu, Y., et al. "Time dependence of hole spectrum due to dispersive burning kinetics in dye-doped polymers." *The Journal of chemical physics* 91.11 (1989): 6579-6587.
25. Plonka, Andrzej. "4 Dispersive kinetics." *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)* 97 (2001): 91-147.
26. Andrzej Plonka Recent developments in dispersive kinetics *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*. Vol. 25, pp109–218. 2000 1468-6783.
27. Scherer, P. O. J., & Fischer, S. F. (2017). *Dispersive Kinetics. Theoretical Molecular Biophysics*, 119–136.
28. M.J. Kenney I, R. Jankowiak and G.J. Small(1990) Dispersive kinetics of nonphotochemical hole growth for oxazine 720 in glycerol, polyvinyl alcohol and their deuterated analogues Department of Chemistry and Ames Laboratory USDOE, Iowa State University, Ames, USA.
29. Kruglova, O., Mulder, F. M., Kearley, G. J., Picken, S. J., Stride, J. A., Paraschiv, I., & Zuilhof, H. (2010). *Dispersive kinetics in discotic liquid crystals*. *Physical Review E*, 82(5).

- 30.Skrdla, P. J. (2011). *Activation Energy Distributions Predicted by Dispersive Kinetic Models for Nucleation and Denucleation: Anomalous Diffusion Resulting from Quantization*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(24), 6413–6425.
- 31.Krawczyk, A., Sikorska, E., Khmelinskii, I. V., & Sikorski, M. (2005). *Dispersive kinetic of fluorescence decay of alloxazines adsorbed into cellulose*. *Journal of Molecular Structure*, 751(1-3), 95–99.
- 32.Adnađević, B., & Janković, B. (2008). *Dispersive kinetic model for the non-isothermal reduction of nickel oxide by hydrogen*. *Physica B: Condensed Matter*, 403(21-22), 4132–4138.
- 33.Skrdla, P. J. (2007). *Comparison of Two Types of Dispersive Kinetic Approaches in Relation to Time-Dependent Marcus Theory*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(46), 11809–11813.
- 34.Skrdla, P. J., & Robertson, R. T. (2008). *Use of Dispersive Kinetic Models To Describe the Rate of Metal Nanoparticle Self-Assembly*. *Chemistry of Materials*, 20(1), 3–4.
- 35.Skrdla, P. J. (2009). *Crystallizations, Solid-State Phase Transformations and Dissolution Behavior Explained by Dispersive Kinetic Models Based on a Maxwell–Boltzmann Distribution of Activation Energies: Theory, Applications, and Practical Limitations*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(33), 9329–9336.
- 36.Wustholz, K. L., Bott, E. D., Isborn, C. M., Li, X., Kahr, B., & Reid, P. J. (2007). *Dispersive Kinetics from Single Molecules Oriented in Single Crystals of Potassium Acid Phthalate*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(26), 9146–9156.
- 37.Richert, R. (1987). *Interpretation of dispersive hole-burning kinetics*. *The Journal of Chemical Physics*, 86(4), 1743–1747.
- 38.Ranko Richert (1990) Line Narrowing Effects in Kinetics of Dispersive First-Order Reactions, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, 183:1, 283-290

- 39.Reinot, T., & Small, G. J. (2000). *Modeling of dispersive nonphotochemical hole growth kinetics data: Al-phthalocyanine tetrasulphonate in hyperquenched glassy water. The Journal of Chemical Physics, 113(22), 10207–10214.*
- 40.Plonka, Andrzej. *Dispersive kinetics*. Springer Science & Business Media, 2001.
- 41.Jeremiasz K. Jeszka,Slawomir Kadlubowski,and Piotr Ulanski (2006) Monte Carlo Simulations of Nanogels Formation by Intramolecular Recombination of Radicals on Polymer Chain. Dispersive Kinetics Controlled by Chain Dynamics*Macromolecules* 2006, 39, 857-870.
- 42.Gebicki, J., Plonka, A., & Krantz, A. (1990). *Photochemical generation and detection of an elusive rotamer of matrix-isolated mesityl oxide. Dispersive kinetics of the thermal isomerization: twisted s-trans? s-cis forms. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, (12), 2051.*
- 43.Dang, N. C., Hayes, J. M., Reinot, T., & Small, G. J. (2004). *Dispersive hole growth kinetics and fluence broadening of the zero-phonon hole of impurities in amorphous hosts. Chemical Physics, 297(1-3), 187–194.*
- 44.Aji, D. P. B., Khouri, J., & Johari, G. P. (2014). *Non-exponential relaxation, fictive temperatures, and dispersive kinetics in the liquid-glass-liquid transition range of acetaminophen, sulfathiazole, and their mixtures. The Journal of Chemical Physics, 141(17), 174507.*
- 45.Arhipov, V. I., Emelianova, E. V., & Bäessler, H. (2004). *On the role of spectral diffusion of excitons in sensitized photoconduction in conjugated polymers. Chemical Physics Letters, 383(1-2), 166–170.*
- 46.Shotan, Zav, et al. "Photoinduced modification of single-photon emitters in hexagonal boron nitride." *Acs Photonics* 3.12 (2016): 2490-2496.
- 47.Bordat, Patrice, and Ross Brown. "Molecular mechanisms of photo-induced spectral diffusion of single terrylene molecules in p terphenyl." *The Journal of chemical physics* 116.1 (2002): 229-236.

48. Ambrose, W. P., and W. E. Moerner. "Fluorescence spectroscopy and spectral diffusion of single impurity molecules in a crystal." *Nature* 349.6306 (1991): 225-227.
49. M. Faisal Khyasudeen, Paweł J. Nowakowski, Hoang Long Nguyen, Jamie H.N. Sim, Thanh Nhut Do, Howe-Siang Tan, (2019), Studying the spectral diffusion dynamics of chlorophyll a and chlorophyll b using two-dimensional electronic spectroscopy, *Chemical Physics*, Volume 527, 2019, 110480,
50. Mirzov, O., Pullerits, T., Cichos, F., von Borczyskowski, C., & Scheblykin, I. G. (2005). *Large spectral diffusion of conjugated polymer single molecule fluorescence at low temperature. Chemical Physics Letters*, 408(4-6), 317–321.
51. Chen, P.-T., Yang, Y.-W., Reiter, G., & Yang, A. C.-M. (2020). *Large quantum efficiency enhancements of pristine conjugated polymer MEH-PPV by interlayer polymer diffusion. Polymer*, 122753.
52. Athanasopoulos, Stavros, et al. "To hop or not to hop? Understanding the temperature dependence of spectral diffusion in organic semiconductors." *The journal of physical chemistry letters* 4.10 (2013): 1694-1700.
53. Tittel, J., Kettner, R., Basché, T., Bräuchle, C., Quante, H., & Müllen, K. (1995). *Spectral diffusion in an amorphous polymer probed by single molecule spectroscopy. Journal of Luminescence*, 64(1-6), 1–11.
54. Witzel, W. M., and S. Das Sarma. "Quantum theory for electron spin decoherence induced by nuclear spin dynamics in semiconductor quantum computer architectures: Spectral diffusion of localized electron spins in the nuclear solid-state environment." *Physical Review B* 74.3 (2006): 035322.
55. Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров.- М.: "Мир", 1988.- 435с.
56. Bassler H., Borsenberger P.M. // *Chem. Phys.*, 1993, v.177, p.763.
57. Хатипов С.А., Жутаева Ю.Р. // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 2000, т.42, №8, с.1366.