

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет

кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

**Мишко Юліани Володимирівни**

**«Фотоелектрофізичні та інформаційні властивості нових  
фоточутливих олігомерних композицій сенсibiliзованих  
залізовмісними металокомплексами та скварайновим барвником»**

на здобуття освітнього ступеня « Бакалавр »

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

**Науковий керівник:**

д.х.н, доц. Сергій СТУДЗИНСЬКИЙ

*Допустити до захисту:*

*завідувач кафедри, д.х.н., професор*

*Ірина САВЧЕНКО*

“ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2023 р.

**Київ – 2023**

## Анотація

Юліана Мишко

### **Фотоелектрофізичні та інформаційні властивості нових фоточутливих олігомерних композицій сенсibilізованих залізовмісними металокомплексами та сквараїновим барвником**

Створено нові магніточутливі фотопровідні плівкові фототермопластичні олігомерні композиції, на основі антраценілвмісного олігомеру, сенсibilізованого сквараїновим барвником, а також залізовмісними металокомплексами. Досліджено їх спектральні, фотоелектрофізичні та інформаційні властивості, а також магнітозалежний ефект фотопровідності. Показано, що всі досліджувані плівкові композиції проявляють фотопровідність і фотодіелектричний ефект і можуть бути використані в якості фототермопластичних голографічних реєструючих середовищ для оптичного запису інформації. Обговорюються можливі механізми виявлених ефектів.

**Ключові слова:** олігомерні композиції, металокомплекси, сквараїн, фотопровідність, фототермопластики.

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

## Summary

Yuliana Myshko

### **Photoelectrophysical and information properties of novel photosensitive oligomeric compositions sensibilized by organic squaraine dye and iron-containing organometallic complexes**

The novel magnetosensitive photoconductive photothermoplastic oligomeric film compositions based on anthracenyl-containing oligomer sensitized by organic squaraine dye, as well as iron-containing organometallic complexes have been prepared. Their spectral, photoelectrophysical and information properties, as well as the magnetically-dependent photoconductivity effect have been investigated. It was

shown, that all studied composite films exhibit photoconductivity and photodielectric effect, and can be used as photothermoplastic holographic recording media. The possible mechanisms of these effects are discussed.

**Key words:** oligomeric compositions, metal complexes, squaraine dye, photoconductivity, photothermoplastics.

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

## Зміст

<b>Перелік умовних скорочень</b>	<b>5</b>
<b>1. Вступ</b>	<b>6</b>
<b>2. Будова та фотоелектричні властивості фотопровідних полімерних композицій (ФПК). (Літературний огляд)</b>	<b>7</b>
2.1. Середовища для фотоелектричних перетворювачів	7
2.2. Металокомплекси та металовмісні системи	8
2.2.1. Фотоіндуковані фазові перетворення в органометалічних комплексних системах	10
<b>3. Експериментальна частина</b>	<b>12</b>
3.1. Об'єкти дослідження	12
3.2. Методика вимірювання впливу зовнішнього магнітного поля на електро- та фотопровідність досліджуваних ФПК.	15
3.3. Методика дослідження інформаційних властивостей ФПК, як ФТП-ГРС	16
3.4. Експериментальні результати	18
<b>4. Обговорення результатів</b>	<b>22</b>
<b>5. Висновки</b>	<b>27</b>
<b>6. Список використаних джерел</b>	<b>28</b>

## Перелік умовних позначень

AMH	Аморфні молекулярні напівпровідники
B3MO	Верхні зайняті молекулярні орбіталі
ГРС	Голографічне реєструюче середовище
ЕДП	Електрон-діркова пара
ІТО	$\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$
K1	Металокомплекс 1
K2	Металокомплекс 2
КПЗ	Комплекси із переносом заряду
КСБ	Краунвмісні стиролові барвники
НВМО	Нижні вільні молекулярні орбіталі
НТВ-механізм	Механізм надтонкої взаємодії
ОАГЕ	Оліго-9-антраценілгліцидиловий етер
ПК	Полімерні композити
СВПЗ	Сполуки із внутрішньомолекулярним переносом заряду
ФОА	Фотоіндукована оптична анізотропія
ФПК	Фотопровідні полімерні композити
ФТП	Фототермопластичний
SQ	Поліметиновий барвник скварайнового типу

## 1. Вступ

Полімерні фотопровідники грають важливу роль в сучасній науці і техніці, зокрема це стосується голографії та електрографії. Фоточутливі полімерні напівпровідники завдяки поєднанню фотопровідних властивостей з механічними, реологічними та іншими специфічними особливостями полімерів, зокрема можливістю досягнення за рахунок їх молекулярної структури високої роздільної здатності, являються перспективним класом матеріалів для запису оптичної інформації, що має велике значення в копіювальній техніці, інформаційних технологіях, в багатьох галузях промисловості. На основі таких фотопровідників отримують електролюмінісцентні середовища, які застосовуються для створення гнучких дисплеїв, пластичних сонячних елементів, як сенсорні системи і т.д.

Відомо, що наявність в структурі фотопровідних полімерних композитів (ФПК) йонів перехідних металів в ряді випадків обумовлює магніточутливість перших, що дозволяє в свою чергу значно розширити діапазон їх практичного застосування у різних областях матеріалознавства. З іншого боку, часто металовмісні сенсори, зокрема металокомплекси, характеризуються недостатньо високим рівнем фоточутливості і забезпечення належного рівня фотопровідності ФПК на їх основі потребує введення відповідних металовмісних сполук в композит в значних концентраціях. Останнє, в свою чергу, може значно погіршувати як оптичну однорідність отриманих ФПК, так і їх реологію, а також призводити до накопичення в об'ємі ФПК в умовах фотоопромінення значного малорухливого заряду, що сповільнює процеси транспорту заряду і обумовлює, крім того, значний внесок в загальну зарядову динаміку системи небажаних процесів захоплення фотогенерованих носіїв заряду на енергетичні пастки. Все це в кінцевому рахунку може призводити до погіршення інформаційних властивостей створених полімерних середовищ і навіть до унеможливлення голографічного запису в відповідних системах.

## **2. Будова та фотоелектричні властивості фотопровідних полімерних композицій (ФПК). (Літературний огляд)**

Матеріали на основі фотопровідних полімерів та їх композиції з органічними барвниками та спорідненими сполуками (фотопровідні полімерні композиції – ФПК), які спроможні змінювати свої фото- і електрофізичні характеристики під впливом поглинутого світла видимого та ближнього ІЧ-діапазону та/або зовнішнього електричного поля, виконують роль “розумних” полімерів, якщо їх застосовувати в якості середовища для запису та відображення оптичної інформації, перетворення сонячної енергії, керування випромінюванням світла [1-3]. На даний момент накопичено значний експериментальний матеріал, який дозволяє узагальнити і систематизувати фотоелектричні ефекти, які спостерігаються в ФПК, і спрогнозувати обговорювані властивості для новостворених речовин та матеріалів.

### **2.1. Середовища для фотоелектричних перетворювачів**

Для фотоелектричних перетворювачів ФПК повинні [50, 51]: мати високий коефіцієнт поглинання в широкому спектральному діапазоні з максимумом поблизу 600-900 нм для ефективного перетворення сонячного світла в енергію носіїв заряду, що генеруються при поглинанні світла в об’ємі ФПК і рухаються до збираючих електричних контактів; мати низьку електропровідність; не накопичувати носії заряду в об’ємах і на контактах. Ці вимоги схожі на ті, які пред’являються ФПК для електрографії і голографії. Відмінність складається в тому, що пом’якшені вимоги до оптичної однорідності ФПК через відсутність необхідності реєстрації модульованого оптичного випромінювання, розширену спектральну область світлочутливості в ближньому ІЧ-діапазоні світла, посилені вимоги до вибору електричних контактів через непотрібність застосування зовнішнього електричного поля і створення високої різниці потенціалів між контактами з  $E_{F1}$  та  $E_{F2}$ . Тому шляхи розробки середовищ на основі ФПК для фотоелектричних перетворювачів та електрографії виявляються тими ж самими [50-52], хоча в першому випадку не завжди потрібно досягати

високої рухливості і електронів і дірок, оскільки може бути достатньо досягти високої фото-ЕРС за рахунок різниці рухливостей носіїв заряду в сильно поглинаючій світло приконтатній області ФПК (так званий ефект Дембера) [7].

В якості фотопровідних середовищ для вищезазначених застосувань використовують велике розмаїття типів ФПК побудованих на різних принципах.

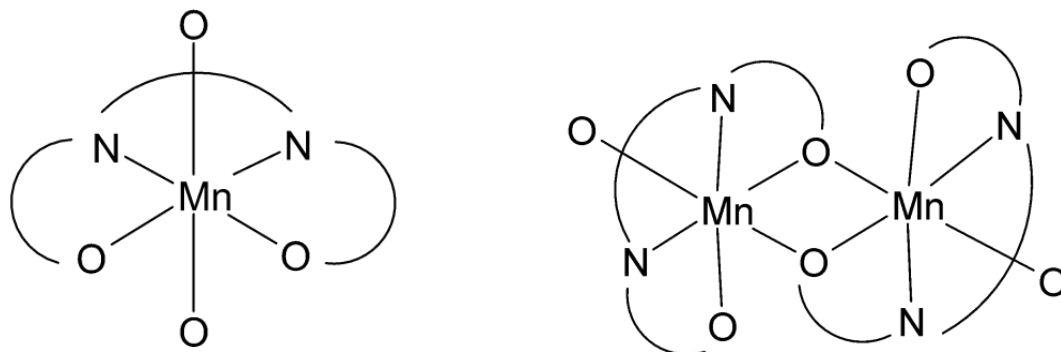
## **2.2. Металокомплекси та металовмісні системи**

Особливим розмаїттям проявів фотофізичних та фотоелектричних ефектів та властивостей характеризуються металокомплекси та металовмісні системи.

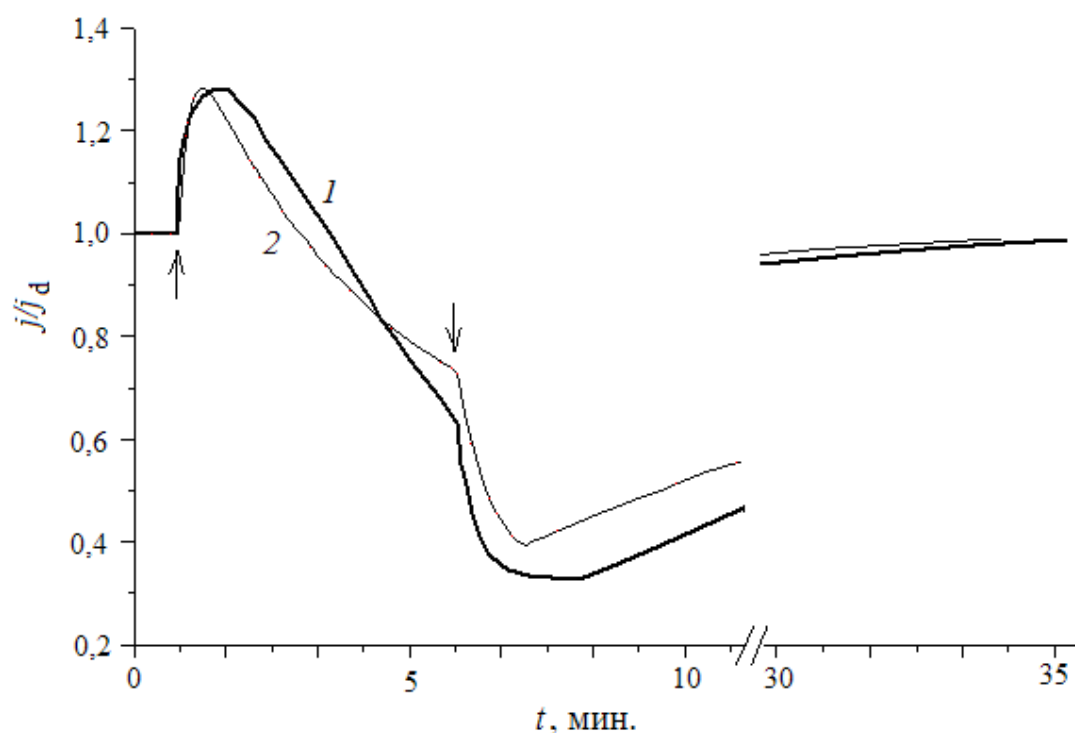
Серед похідних азосистем цікавими можуть виявитися металовмісні азосполуки, зокрема азовмісні полікомплекси та полімерні композити на основі азобарвників, оскільки при цьому можуть розширитися можливості керування поведінкою таких систем за допомогою зовнішнього електричного поля. Дійсно автори [72] виявили досить складну поведінку оптичних характеристик отриманого ними азополімеру, що містив у своєму складі ковалентно зв'язані з полімерним ланцюгом іони кобальту у зовнішньому електричному полі. Окрім того можна припустити, що введення в азополімерну композицію парамагнітних іонів дозволить утворити новий додатковий канал керування поведінкою системи – за допомогою зовнішнього магнітного поля. Наприклад в сфері запису інформації наявність координованих магнітних іонів металів у складі азополімеру може виявитись додатковою перевагою реєструючих середовищ на його основі для поляризаційної голографії оскільки може дозволити збільшити щільність запису інформації внаслідок можливості керування світловими пучками за допомогою зовнішніх електричних та магнітних полів [72].

Плівкові композити, що містять в своєму складі різнометалічні комплекси можуть проявляти фотонапівпровідні властивості [1-4]. Це дозволяє застосовувати такі сполуки в якості молекулярних магнетиків та нанорозмірних структур для інформаційних середовищ [5, 6], збереження нового фотоіндукованого стану, в яких може виявитися важливим для довгострокового збереження інформації. У напівпровідних матеріалах така «пам'ять» може

забезпечуватися наявністю глибоких енергетичних пасток для нерівноважних носіїв заряду. Так, наприклад в роботі [7] досліджено електропровідні властивості ФПК на основі полівінілбутираля (PVB) з домішкою комплексу  $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{Salen})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2][\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Salen})(\text{CH}_3\text{OH})_2]_2[\text{CdI}_4]_2$ , в структурі якого присутні моноядерний та біядерний фрагменти:



Для цієї системи авторами виявлено зовсім нетривіальний ефект аномальної від'ємної фотопровідності (рис. 2.1), тобто – зменшення електропровідності під впливом опромінення видимим світлом з області поглинання комплексу. На підставі результатів досліджень авторами запропонована феноменологічна модель, що пояснює виявлений ефект накопиченням об'ємного заряду із нерівноважних носіїв фотоструму біядерними фрагментами і його вплив на електропровідність плівок.

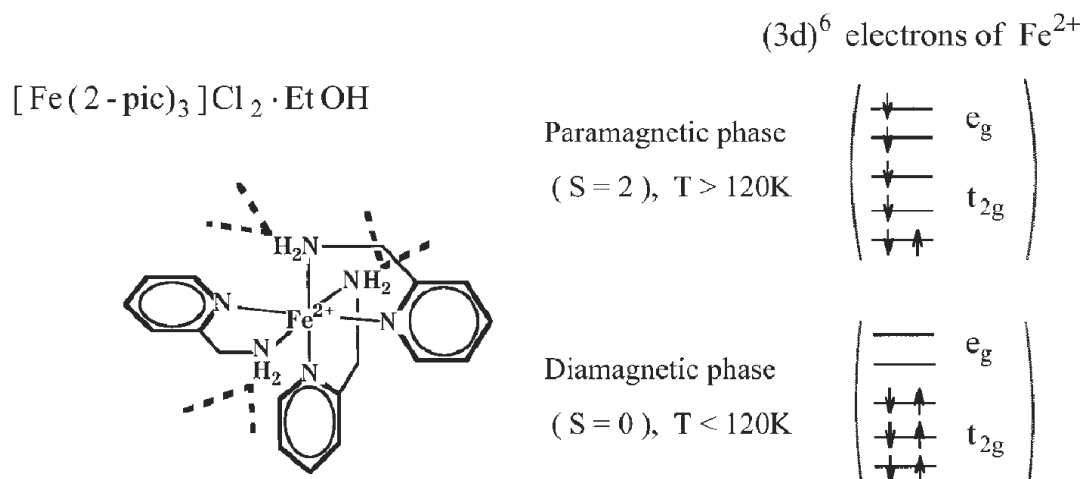


**Рис. 2.1.** Експериментальні кінетичні залежності фотопровідності  $j/j_d - t$  для ФПК PVB + 33% мас.  $[\text{Mn}_2\text{III}(\text{Salen})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2][\text{MnIII}(\text{Salen})(\text{CH}_3\text{OH})_2]_2[\text{CdI}_4]_2$  (1), а також розраховані згідно запропонованої моделі (2). Вертикальними стрілками вказано моменти часу початку та закінчення фотоопромінення.

### 2.2.1. Фотоіндуковані фазові перетворення в органометалічних комплексних системах

Як вже зазначалося вище, деякі металовмісні плівкові (зокрема композиційні) системи спроможні змінювати свої оптичні та магнітні властивості під впливом зовнішнього електромагнітного опромінення. Таку можливість демонструє ще один варіант (з багатьох) дуже цікавої нетривіальної, але корисної для практичних застосувань „екзотичної” поведінки, що ілюструє різноманітність фотофізичних ефектів можливих в металовмісних органічних плівкових системах – це недавно відкрите явище фотоіндукованих фазових перетворень в органометалічних комплексних кристалах  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (де 2-ріс = 2-амінометилпіридин). В цих кристалах, як показано на рис. 2.2 йон  $\text{Fe}^{2+}$  та шість сусідніх до нього атомів азоту трьох 2-ріс-молекул з його

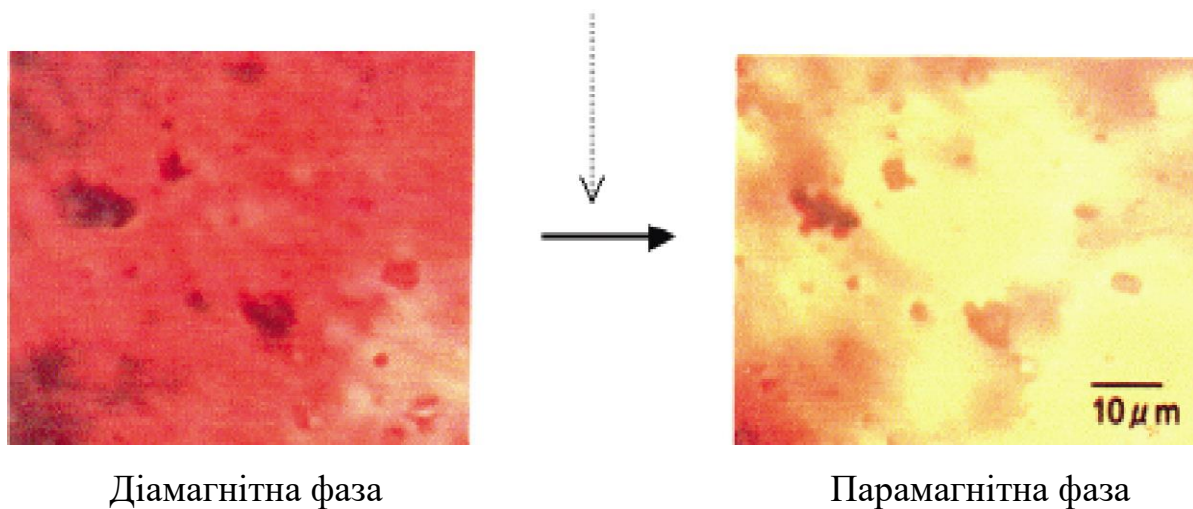
безпосереднього оточення, утворюють комплекс, який має симетрію близьку до  $O_h$ -типу симетрії. Як схематично показано за допомогою пунктирної лінії на рис. 2.2, цей металокомплекс з'єднаний з іншими трьома сусідніми аналогічними структурними одиницями за допомогою атомів водню, і ці водневі зв'язки обумовлюють (здійснюють) міжкомплексну взаємодію.



**Рис. 2.2.** Структура та електронні стани комплексу  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$ .

$Fe^{2+}$  – йон має 6 електронів розташованих його 3d- орбіталях ( $t_{2g}$ ,  $e_g$ ) і ці електрони знаходяться у кристалічному полі, з симетрією, що наближається до  $O_h$ , як вже зазначалося вище. При абсолютному нулі температури  $T = 0$  К, ці 6 електронів, перебуваючи на трьох  $t_{2g}$ -орбіталях, утворюють діамагнітний стан ( $S = 0$ ), як показано на рис. 2.3. Ця діамагнітна фаза характеризується інтенсивною смугою світлопоглинання в області енергій  $h\nu$  поблизу 2 еВ і забарвлені ці кристали у глибоко-червоний колір. В той же час при  $T \approx 120$  К має місце фазовий перехід першого роду цієї діамагнітної фази у парамагнітну фазу ( $S = 2$ ), як це показано на рис. 2.3 і забарвлення кристалів змінюється з глибоко-червоного на жовтий. Нещодавно виявили ще один фотоіндукований фазовий перехід в цих кристалах. Опромінюючи низькотемпературну діамагнітну фазу цього кристалу світлом з енергією порядку  $h\nu$  1.8 еВ вони спромоглися генерувати в цьому кристалі макроскопічний парамагнітний домен (область). В ході цього фазового переходу, як це показано на рис. 2.3, колір (забарвлення)

кристалу змінюється від глибоко-червоного до жовтого, який дуже схожий на жовтий колір високотемпературної парамагнітної фази.



**Рис. 2.3.** Фотоіндукований фазовий перехід в  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ . Згідно [26].

Вони також встановили двонаправлений характер (природу) цього фотоіндукованого переходу „діамагнітна фаза”  $\leftrightarrow$  „парамагнітна фаза”.

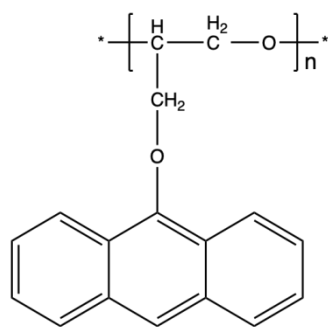
Тому, з урахуванням вищезазначеного, **метою нашої роботи** було створення нових ефективних магніточутливих фототермопластичних плівкових металовмісних олігомерних композицій, на основі антраценільвмісного олігомеру, сенсibilізованого одночасно як залізовмісними металокомплексами із зниженим рівнем допудвання, так і сквараїновим барвником, який, як відомо, є ефективними сенсibilізаторами фотопровідності в багатьох електронодонорних арилвмісних олігомерах та полімерах, а також дослідження їх фотоелектрофізичних та інформаційних властивостей.

### 3. Експериментальна частина

#### 3.1. Об'єкти дослідження

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

В якості олігомерних матриць було використано олігомери наведеної нижче будови:

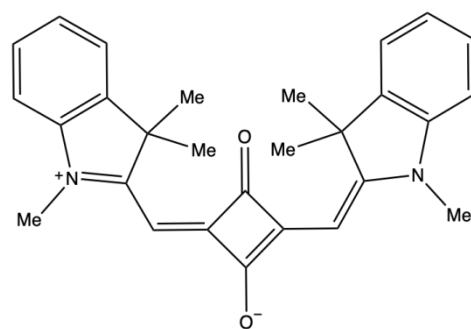


$M_n \approx 1100$

$T_{\text{розм}} \sim 80-85 \text{ } ^\circ\text{C}$

**ОАГЕ**

**(оліго-9-антраценілгліцидиловий етер)**



**SQ**

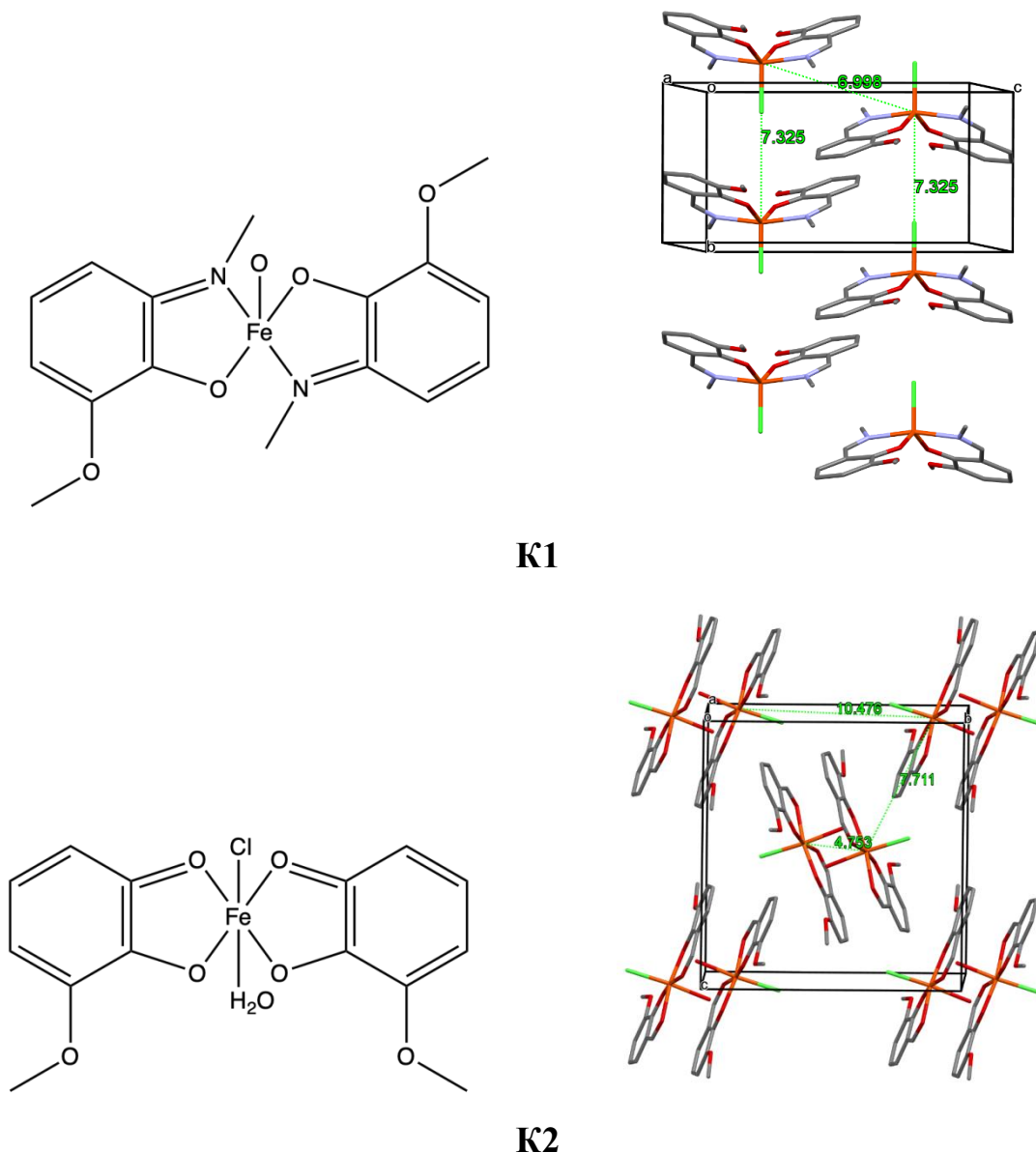
**Рис 3.1.** Структурні формули олігомеру та молекули барвника, що використовували для виготовлення ФПК

ОАГЕ є відомим фотопровідним олігомером – ефективною матрицею-оснотою для фототермопластичних (ФТП) матеріалів. Крім того довгохвильовий край його оптичного поглинання частково перетинається з короткохвильовою областю видимого спектру, що дає певні підстави очікувати можливість деякого розширення спектральної області fotocутливості ФПК на його основі в видимій області світла порівняно з поширеними карбазолілівмісними аналогами.

В якості барвника-сенсibilізатора фотопровідності в наших олігомерах було вибрано наступний поліметиновий барвник сквараїнового типу, формула якого наведена на рис. 3.1. Відомо, що барвники зазначеного типу є ефективними сенсibilізаторами фотопровідності в електронодонорних арилвмісних олігомерах, SQ – може генерувати при опроміненні носії заряду обох знаків (електрони і дірки). Крім того очікувалося, що він можливо буде спроможний також до фотоперенесення електрону між молекулами барвника та використовуюваного сенсibilізуєчого металокомплексу, що повинно дозволити збільшити ефективність процесів фотогенерації заряду в створюваних ФПК.

В якості сенсibilізуєчих в створюваних ФПК внутрішній фотоефект металокомплексів використовували залізовмісні металокомплекси K1 та K2,

структурні формули яких, а також фрагменти елементарних комірок відповідних кристалічних структур наведено на рис. 3.2.



**Рис 3.2.** Структурні формули металокомплексів, які використовували в якості сенсibilізаторів створюваних ФПК.

В кристалі молекули K1 утворюють пари колонок з відстанями Fe...Fe в колонці 7.3 А. Колонки в парі є антипаралельними. Найближча відстань Fe...Fe між атомами металу з колонок в парі – 7.0 А. Найближча відстань Fe...Fe між атомами металу з сусідніх пар колонок – більша 10 А. В кристалі K2 молекули утворюють пари з відстанню Fe...Fe в парі 4.8 А. Найближча відстань Fe...Fe між атомами металу з сусідніх пар – більша 7.7 А.

Таким чином, в обраних Fe-вмісних металокомплексах близької будови закономірно змінюються відстані між сусідніми йонами заліза (в парах, колонках і т.п.), а також взаємна орієнтація частинок комплексу в відповідних кристалічних структурах. Зазначене повинно дозволити дослідити вплив будови відповідного сенсibiliзуючого метало комплексу на фотопровідні властивості створених ФПК та ГРС.

Олігомер для досліджень було синтезовано співробітниками наукової групи доц. Студзинського С.Л. на кафедрі хімії ВМС методами катіонної полімеризації з використанням в якості ініціатора ефірата трифтористого бору  $((C_2H_5)_2O \cdot BF_3)$ .

Сквараїновий барвник SQ було надано для досліджень завідувачем відділу «Кольору та будови органічних сполук» Інституту органічної хімії НАНУ, академіком НАН України Іщенком О.О.

Відповідні залізовмісні металокомплекси K1 та K2 було синтезовано співробітниками наукової групи проф. Кокозея В.М., а саме – старшим науковим співробітником кафедри неорганічної хімії хімічного ф-ту Київського національного університету імені Тараса Шевченка, к.х.н., ст.н.с. Висильєвою О.Ю.

### **3.2. Методика вимірювання впливу зовнішнього магнітного поля на електро- та фотопровідність досліджуваних ФПК.**

Також в зразках сендвіч-структури вимірювали вплив зовнішнього магнітного поля на електро- та фотопровідність досліджуваних ФПК. Для цього вимірювали густини струмів до опромінення світлом і густини фотострумів ( $j_l$ ) під час і після опромінення світлом з довжиною хвилі відповідно  $\lambda_1 = 633$  нм в залежності від напруженості ( $H$ ) зовнішнього магнітного поля, напруженості ( $E$ ) електричного поля, полярності  $U$ , тривалості часу ( $t$ ) опромінення і після вимкнення світла. Як джерело світла для вимірів  $j_l$  використовували напівпровідниковий червоний лазер з потужністю випромінювання 5 мВт та  $\lambda_{\text{лт}} = 650$  нм. Для досліджень вимірів  $j_l$  в магнітному полі використовували

електромагніт, величину  $H$  між полюсами якого можна змінювати в діапазоні 0–5,5 кЕ. Розраховували відносну величину зміни  $j_l$  під дією магнітного поля  $\delta j_{lmax} = (j_{lmax}(H) - j_{lmax}(0)) / j_{lmax}(0)$ , де  $j_{lmax}(0)$  – максимальне значення  $j_l$  в відсутності  $H$ ,  $j_{lmax}(H)$  – максимальне значення густини цього фототоку при накладенні магнітного поля. Величину  $U$  змінювали в діапазоні 1 – 300 В. Кінетику току реєстрували з допомогою запам'ятовуючого осциллографа.

### 3.3. Методика дослідження інформаційних властивостей ФПК, як ФТП-ГРС

Для визначення інформаційних характеристик створених ФПК, тобто для з'ясування їх можливості використання в якості фототермопластичних голографічних реєструючих середовищ (ФТП-ГРС) їх плівки наносилися на скляні підкладки, покриті прозорим провідним підшаром ІТО. Робоча поверхня РС, що характеризується фотопровідними і термопластичними властивостями, (рис. 3.3, а) мала розміри 40x40 мм<sup>2</sup>. Товщина полімерної плівки  $L = 1,5$  мкм. Управління роботою РС при запису голограм здійснювалося за допомогою спеціально розробленого електронного пристрою [75].

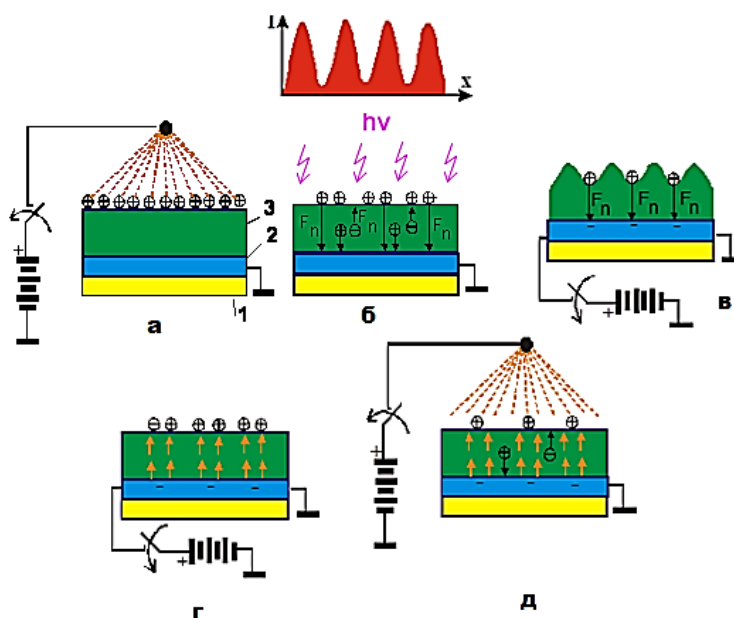


Рис. 3.3. Схема фототермопластичного способу запису голограм: **а** – зарядка поверхні фотопровідної олігомерної плівки в коронному розряді; **б** – експонування; **в** – проявлення прихованого електростатичного зображення; **г** –

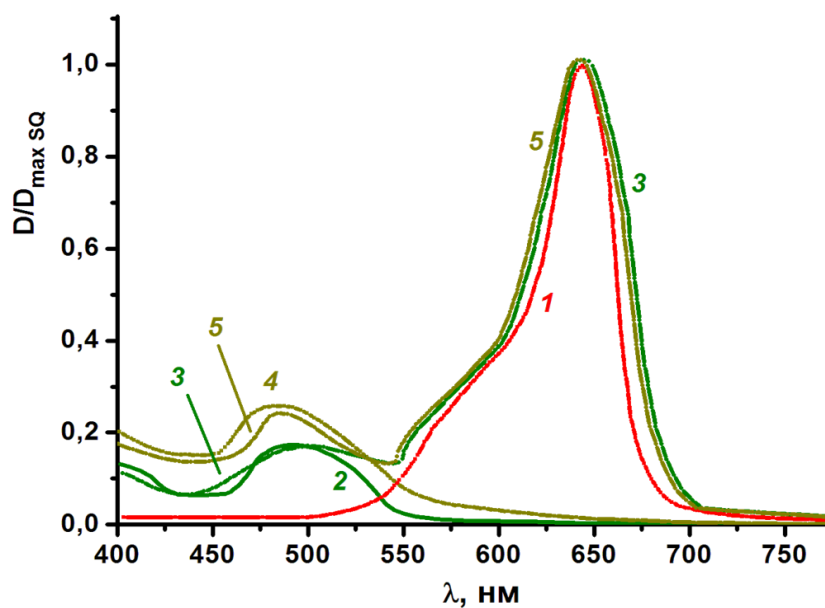
стирання записаної голограми;  $\delta$  – зарядка поверхні фотопровідної олігомерної плівки в коронному розряді перед наступним циклом запису - стирання голограми.

Спосіб реєстрації голограм складався з наступних послідовних стадій. Спочатку поверхню плівки ФПК рівномірно заряджали в коронному розряді (рис. 3.3, а). Після зарядки здійснювали реєстрацію голограми і її прояв. При реєстрації голограм внаслідок фотопровідності плівки відбувається модуляція поверхневої густини заряду і утворюється приховане електростатичне зображення (рис. 3.3, в). У зразках ФПК останнє формується протягом експонування (рис. 3.3, б). Прояв прихованого зображення здійснювався при нагріванні плівки до температури розм'якшення олігомерної матриці ФПК за рахунок тепла, що виділяється в провідному ІТО-підшарі зразка, при проходженні вздовж нього імпульсу електричного струму (рис. 3.3, в). Під час цього процесу електростатичні сили прихованого зображення деформують плівку і зазначене зображення перетворюється в геометричний рельєф поверхні. Для закріплення записаного зображення голограми після закінчення імпульсу струму проявлення плівці давали можливість охолотитися до кімнатної температури. Стирання проявленого зображення здійснюється нагріванням відповідної плівки ФПК до більш високих температур, коли попередньо утворений геометричний рельєф заліковується (рис. 3.3, г). Для цього через провідний підшар ІТО пропускають імпульс струму більшої тривалості, ніж імпульс струму прояву. Після стирання зображення голограми і охолодження плівки, її знову можна використовувати для реєстрації нової голограми (рис. 3.3, д) [75]. Для голографічних досліджень за допомогою напівпровідникового лазера з робочою довжиною хвилі 650 нм на ГРС записували голограми плоского хвильового фронту. Контрольованим параметром в цих вимірах була величина дифракційної ефективності  $\eta$ , яка визначалася в -1 порядку дифракції. Для визначення максимального значення  $\eta$  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. [75]

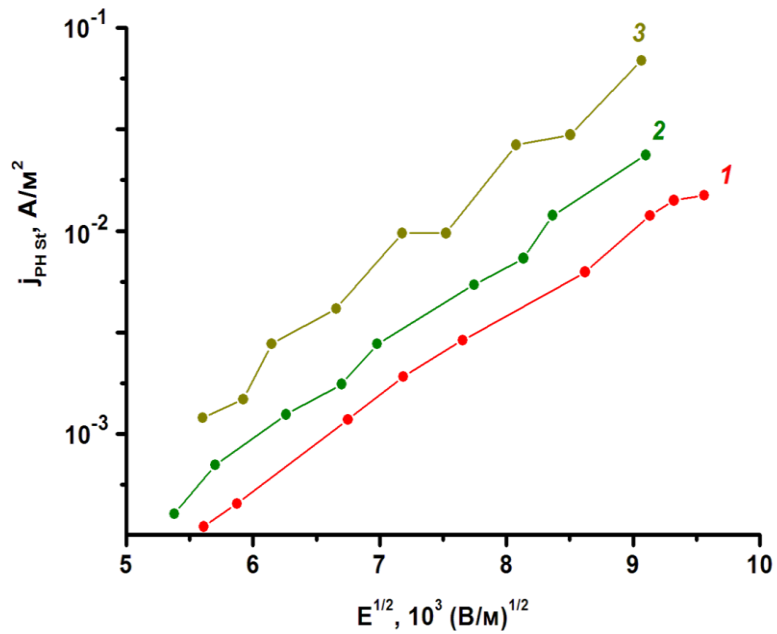
### 3.4. Експериментальні результати

На рис. 3.4 наведено нормовані на довгохвильовий максимум поглинання барвника SQ спектри оптичного поглинання плівок створених ФПК:



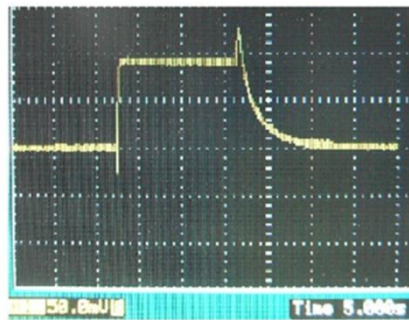
**Рис. 3.4.** Нормовані на довгохвильовий максимум поглинання барвника SQ спектри оптичного поглинання плівок ОАГЕ + 1 мас.% SQ (1), ОАГЕ + 5 мас. % К1 (2), ОАГЕ + 5 мас. % К1 + 1 мас.% SQ (3), ОаГЕ + 5 мас. % К2 (4) та ОАГЕ + 5 мас. % К2 + 1 мас.% SQ (5).

На рис. 3.5 наведено результати досліджень струмів фотопровідності в створених ФПК:

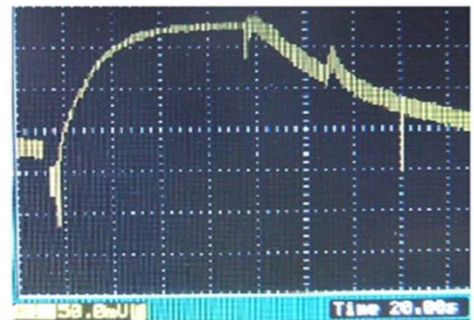


**Рис. 3.5.** Залежності  $\lg j_{PHst} - E^{1/2}$  в зразках з ФПК на основі ОАГЕ + 1 мас% SQ (1), ОАГЕ + 7 мас.% K2 + 1 мас% SQ (2), ОАГЕ + 7 мас.% K1 + 1 мас% SQ (3) для інтенсивності світла  $50 \text{ Вт/м}^2$ .

На рис. 3.6 в якості ілюстрації наведено фотографії експериментальних осцилограм кінетики фотоіндукованого наростання та темнового спаду струму фотопровідності в зразках сендвіч-структури ФПК на основі ОАГЕ ( $E = 3 \cdot 10^7 \text{ В/м}$ ,  $\lambda = 650 \text{ нм}$ ,  $I = 50 \text{ Вт/м}^2$ ):



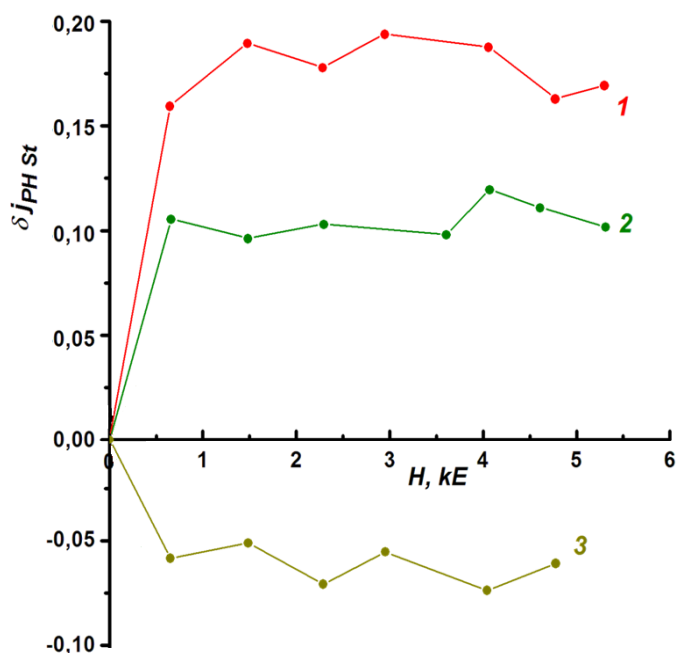
ІТО – ОАГЕ + 1% мас. SQ - Ag



ІТО – ОАГЕ + 7% мас. K2 + 1% мас. SQ - Ag

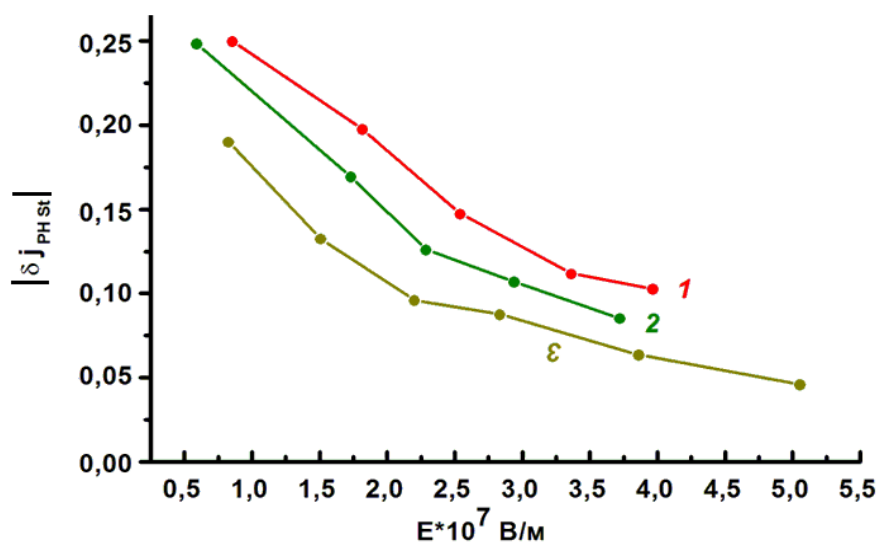
**Рис. 3.6.** Фотографії експериментальних осцилограм кінетики фотоіндукованого наростання та темнового спаду струму фотопровідності в зразках сендвіч-структури ФПК на основі ОАГЕ ( $E = 3 \cdot 10^7 \text{ В/м}$ ,  $\lambda_{итт} = 650 \text{ нм}$ ,  $I = 50 \text{ Вт/м}^2$ ), сенсibilізованих барвником SQ та металокомплексом K2.

На рис. 3.7. показано результати досліджень впливу зовнішнього магнітного поля на фотопровідність створених ФПК:



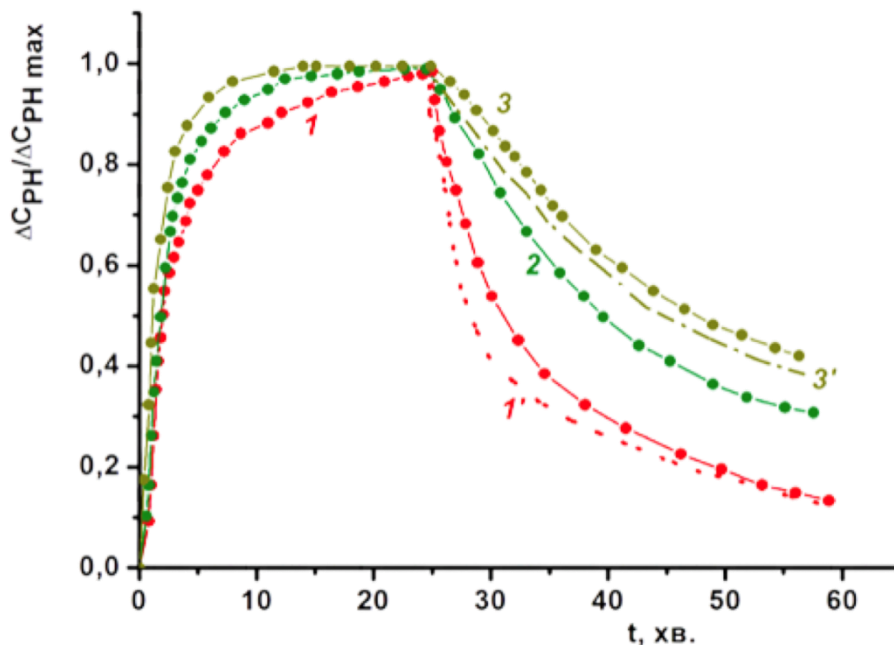
**Рис. 3.7.** Залежності  $\delta j_{PHst}(H)$  в зразках з ФПК на основі ОАГЕ + 5% К1 + 1% SQ (1), ОАГЕ + 5% К2 + 1% SQ (2), ОАГЕ + 1% SQ (3) для  $E = 2 \cdot 10^7$  В/м.

На рис. 3.8 наведено результати дослідження впливу напруженості прикладеного до зразка сендвіч-структури з плівками створених ФПК зовнішнього електричного поля  $E$  на величину магнітоіндукованої зміни стаціонарної величини струмів фотопровідності  $\delta j_{PHst}$  в зазначених ФПК.



**Рис. 3.8.** Залежності  $\delta j_{PHst}(E)$  в зразках з ФПК на основі ОАГЕ + 5% К1 + 1% SQ (1), ОаГЕ + 5% К2 + 1%SQ (2), ОаГЕ + 1%SQ (3) для  $H = 5$ кЕ.

Нарешті, на рис. 3.9 представлено результати фотодіелектричних досліджень при опроміненні досліджуваних зразків світлом напівпровідного світлодіоду з  $\lambda_{\text{лт}} = 650$  нм для зразків сендвіч-структури з плівками створених ФПК:



**Рис. 3.9.** Графіки  $\Delta C_{PH}$ , нормовані на максимальні значення величини ( $\Delta C_{PH \max}$ ), в залежності від часу після початку і закінчення опромінення світлом з  $\lambda = 650$  нм ( $I = 50 \text{ Вт/м}^2$ ) в зразках ІТО – ОАГЕ + SQ – Ag (1, 1'), ІТО – ОАГЕ + К1 + SQ – Ag (2), ІТО – ОАГЕ + К2 + SQ – Ag (3, 3').

Графіки 1' і 3' виміряні в відповідних зразках після їх тривалого опромінення світлом без прикладення зовнішньої електричної напруги та із закороченими електричними контактами.

На рис. 3.10 в якості ілюстрації наведено фотографію відновленого зображення голограми плоского хвильового фронту, записаної в плівці ФПК на основі ОАГЕ + 5% К2 + 1% SQ:



**Рис. 3.10.** Фотографія відновленого зображення голограми плоского хвильового фронту, записаної в плівці ФПК на основі ОАГЕ + 5% К1 + 1% SQ.  $\omega = 450 \text{ мм}^{-1}$ ,  $\lambda = 650 \text{ нм}$ ,  $I = (I_1 + I_2) = 10^2 \text{ Вт/м}^2$ , співвідношення інтенсивностей опорного та об'єктного променів 1:1. Відповідні порядки дифракції позначені стрілками.  $\eta = 0,35 \%$ .

#### 4. Обговорення результатів

Плівкові ФПК на основі чистого ОАГЕ без домішок барвників та металокомплексів характеризуються слабким поглинанням видимого світла на короткохвильовому краю видимої області спектру та не проявляють ефекту фотопровідності при опроміненні їх більш довгохвильовим видимим світлом. Плівки ФПК на основі ОАГЕ + 5 мас.% металокомплексу + 1 мас. % барвника SQ характеризуються інтенсивним поглинанням в червоній ділянці спектру з максимумом поблизу 650 нм, обумовленим довгохвильовими ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) електронними переходами в молекулах скварайнового барвника. Відповідні більш короткохвильові максимуми поглинання поблизу 450-500 нм можуть бути віднесені до поглинання відповідних металокомплексів (рис. 3.4). При цьому введення в ФПК зазначених металокомплексів в застосовуваних в роботі відносно невеликих кількостях не призводить до суттєвого погіршення оптичної однорідності створених плівкових систем, тобто відповідні ФПК можна, принаймні потенційно, використовувати в оптичних голографічних застосуваннях.

Як було встановлено в роботі, всі створені ФПК проявляють ефект

фотопровідності, а також фотодіелектричний ефект при їх опроміненні як в області поглинання барвника, так і в області поглинання відповідних металокомплексів (див. рис. 3.5 та 3.9 відповідно). Останнє є підтвердженням сенсibilізуючої спроможності обох обраних сенсibilізуючих компонентів в створених ФПК. При цьому відповідні залежності в координатах  $\lg j_{\text{PHst}} - E^{1/2}$  є майже лінійними, що характерно для багатьох відомих аморфних молекулярних напівпровідників (АМН), зокрема, на основі несупряжених арилвмісних електронодонорних олігомерів та полімерів (типу полівінілкарбазолу і т.п.).

При цьому нами було виявлено, що для ФПК на основі ОАГЕ + барвник + металокомплекс рівень фотопровідності при фотозбудженні світлом з області поглинання барвника-сенсibilізатора SQ є вищим ніж для (ФПК) систем на основі ОАГЕ + SQ, сенсibilізованих лише сквараїновим барвником без додавання металокомплексу. До того ж, як видно з рис. 3.6, при додатковому допуванні ФПК металокомплексами окрім зростання абсолютної квазістаціонарної величини відповідних фотострумів спостерігається також певне сповільнення і помітна взаємна асиметризація кінетик фотоіндукованого наростання та темнового спаду зазначених фотострумів, що (значно повільніший характер темнового спаду порівняно з фотоіндукованим наростанням) є свідченням посилення внеску процесів захоплення фотогенерованого заряду (на енергетичні пастки) в відповідних металовмісних ФПК, порівняно з ФПК, сенсibilізованих тільки барвником [2, 3, 6, 73, 77, 79] (див. також рис. 3.9). Зазначене підсилення рівня фотопровідності в світлі раніше розроблених модельних уявлень про процеси фотогенерації, транспорту та рекомбінації нерівноважних рухливих носіїв заряду в барвник-вмісних АМН [3, 77, 79], можна пояснити декількома можливими причинами, а саме – виникненням додаткового внеску в процес фотогенерації носіїв заряду, обумовлений фотопереносом заряду між фотозбудженими молекулами барвника та частинками металокомплексу під час опромінення ФПК; покращенням зарядо-транспортних характеристик за рахунок «розширення» відповідних зон транспорту фотогенерованих носіїв заряду в (метало+барвник)-вмісних ФПК

(порівняно з ФПК, сенсibilізованих тільки сквараїновим барвником) з урахуванням можливості додаткового транспорту фотогенерованих носіїв заряду по частинках металокомплексу, зокрема по металевих йонних центрах, в об'ємі ФПК; а також спіновими ефектами, обумовленими наявністю в відповідних ФПК добавок металокомплексу, наприклад явищами типу спінового каталізу металокомплексом переходів між станами з різною спіноюю мультиплетністю в фотогенерованих ЕДП (електрон-діркових парах) [76].

Дещо прояснити зазначене питання нам допомогло проведення дослідження впливу на фотопровідність створених ФПК зовнішнього постійного магнітного поля (рис. 3.7-3.8). А саме, нами було встановлено, що відомий раніше для SQ-сенсibilізованих карбазолілвмісних та антраценілвмісних олігомерних систем [78] ефект магніточутливості фотопровідності при введенні до складу ФПК відповідних залізовмісних металокомплексів змінює свій знак на протилежний і стає додатнім, за величиною наближуючись і навіть перевищуючи такий для системи ОАГЕ + SQ (рис. 3.7). Як і в випадку досліджених раніше SQ-систем [78].

На рис. 3.7 представлені графіки залежності  $\delta j_{lmax}(H)$ . Швидке збільшення  $j_{lmax}$  для металовмісних ФПК і, відповідно, зменшення  $j_{lmax}$  для ФПК, сенсibilізованих лише барвником SQ, після накладання зовнішнього магнітного поля (час зміни фотоструму порівняно з часом зміни магнітної індукції між полюсами електромагніту) свідчить про те, що на першій стадії фотогенерації в тільки SQ-вмісних ФПК переважно утворюються синглетні ЕДП (що корелює з результатами наших попередніх досліджень), а в металовмісних ФПК в основному утворюються триплетні ЕДП [3, 76-78]. В свою чергу, насичення залежності  $\delta j_{PHst}$  від  $H$  для  $H > 1$  кЕ (1 кілоерстед) свідчить про необхідність урахування спін-залежних ефектів в механізмі фотогенерації носіїв заряду для досліджуваних ФПК, які реалізуються за механізмом надтонкої взаємодії (НТВ-механізм) [76-78]. При цьому накладання і виключення  $H$  не впливає на струм електропровідності. Зазвичай ЕДП утворюються в ФПК з синглетних збуджених станів молекул барвників, проте наявність іонів металів або інших

високоспінових часток може сприяти спіновій конверсії, або безпосередній високоспіновій фотогенерації ЕДП [3, 76-79]. Як і слід було очікувати, при зростанні напруженості прикладеного до зразка зовнішнього електричного поля  $E$  зазначені магнітні ефекти нівелюються, оскільки при цьому помітно зростає рухливість нерівноважних рухливих носіїв заряду в ФПК, зокрема, в фотогенерованих гемінальних ЕДП, а відповідно і ймовірність дисоціації зарядів-партнерів (електрону та дірки) в такій парі. Зазначений ефект ілюструє рис. 3.8.

Після утворення рухливих носіїв заряду в результаті дисоціації довгоживучих ЕДП вони (носії заряду) можуть потрапити на енергетичні пастки поблизу центрів фотогенерації – молекул SQ та металокомплексів. Тому в кінетиках струму провідності, а також в кінетичних кривих фотодіелектричного ефекту для відповідних металовмісних ФПК після включення і виключення світла спостерігається сповільнена складова (рис. 3.6 та 3.9 відповідно). Зменшення внеску зазначеної сповільненої складової в кінетиці фотоструму та фотодіелектричного (переважно фотоємного) ефекту при переході від зразків ФПК з К2 до зразків з К1, так само як і зростання в цьому ж ряду ФПК відповідної квазістаціонарної величини струму фотопровідності, на нашу думку, обумовлено збільшенням середніх відстаней між йонами феруму молекул металокомплексів в парі, а також атомами заліза з сусідніх пар при переході від К2 до К1, що хоча і може дещо знизити рухливість заряду при його переносі між молекулами металокомплексу в ФПК, але в той же час повинно суттєво зменшувати ймовірність формування енергетичних пасток для фотогенерованих носіїв заряду асоціатами (парами) молекул металокомплексу [80]. Наявність енергетичних пасток для нерівноважних носіїв заряду в створених ФПК підтверджується результатами фотодіелектричних досліджень (рис. 3.9). Зокрема з цього рис. випливає, що в усіх створених ФПК захоплений об'ємний заряд формується навіть в при фотогенерації в умовах відсутності прикладеного до ФПК зовнішнього електричного поля (див. криві 1' та 3').

Крім того, на завершальному етапі роботи в ході голографічних

експериментів нам вдалося здійснити в усіх створених металовмісних ФПК реверсивний запис фототермопластичних голограм плоского хвильового фронту з використанням лазерного опромінення з області поглинання сквараїнового барвника, хоча і з відносно невеликою дифракційною ефективністю – 0,35 % для K1-вмісних ГРС та 0,27 % для K2-вмісних. Зазначене ілюструє рис. 3.10. Для порівняння – для ГРС на основі ОАГЕ + SQ в тих же умовах нами було отримано величини дифракційної ефективності  $\sim 4,5$  %, що в принципі непогано узгоджується з відомими літературними даними для SQ-вмісних карбазолільних олігомерних ФТП-систем [81]. Значно меншу величину досягнутої в наших експериментах величину дифракційної ефективності запису  $\eta$  ФТП-голограм для досліджених ГРС, сенсibilізованих барвником та металокомплексами, порівняно з відповідними ГРС, сенсibilізованими лише сквараїновим барвником, тобто значне погіршення інформаційних характеристик ГРС при переході до металовмісних ФПК виявлене в роботі, ми пояснюємо 1) підвищенням рівня темної електропровідності металовмісних ГРС порівняно з тільки SQ-вмісними, що призводить до помітного стікання поверхневого заряду в відповідних ГРС в ФТП-експерименті в ході процесу зарядки поверхні ГРС в коронному розряді і, відповідно, зменшення максимально досяжної величини поверхневого електростатичного потенціалу зарядженої поверхні ГРС в умовах ФТП-експерименту, а також з 2) паразитним накопиченням в об'ємі відповідних металовмісних ФПК в умовах ФТП-експерименту значного захопленого малорухливого об'ємного заряду, що також повинно погіршувати інформаційні характеристики відповідних ГРС порівняно з ГРС сенсibilізованих тільки сквараїновим барвником.

Слід зазначити, що всі виявлені в роботі ефекти, для свого остаточного пояснення, уточнення їх характеристик і деталізації природи потребують додаткових досліджень і ретельного аналізу відповідного експериментального матеріалу.

Таким чином, з аналізу результатів отриманих в роботі можна зробити наступні висновки:

## 5. Висновки

- Створено нові магніточутливі забарвлені плівкові ФПК на основі оліго-9-антраценілгліцидилового етеру (ОАГЕ) сенсibilізовані добавками залізовмісних металокомплексів та скварайнового барвника, 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 додаткове допування ОАГЕ окрім барвника добавками досліджених металокомплексів призводить до зростання рівня фотопровідності створених систем в червоній області спектра, і, при цьому в зазначених ФПК спостерігається зміна на протилежний знаку ефекту магніточутливості фотопровідності порівняно з ФПК сенсibilізованих тільки скварилієвим барвником.

- Показано, що виявлені ефекти пов'язані з впливом залізовмісних фрагментів сенсibilізуючих металокомплексів на спінову конверсію фотогенерованих ЕДП, а також з внеском власної фотогенерації високоспінових ЕДП самими частинками металокомплексів.

## 7. Список використаних джерел

1. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Photoreceptors for xerography. - New York: Marcel Dekker, 1998.
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. - 43, N12. - P.5033-5040.
5. Borsenberger P.M. // J. Appl. Phys. - 1990. - 62, N12. - P.6263-6273.
6. Bassler H. In Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering. Edited by G.Hadziioannou and P.F. van Hutter. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
7. Hertel D., Bassler H., Scherf U., Horhold H. // J. Chem. Phys. - 1999. - 110. - P.9214-9218.
8. Caulfield H.J. Handbook of Optical Holography. New York: Academic Press, 1979.
9. Mal'tsev E.L., Berendyaev V.I., Brusentseva M.A., Tameev A.R., Kolesnikov V.A., Kozlov A.A., Kotov B.V., Vannikov A.V. // Polym. Int. - 1997. - 42, N4. - P.404-411.
10. Kuvshinsky N.G., Davidenko N.A., Reshetnyak V.V., Savransky L.I., Sheptun V.L. // Chem. Phys. Lett. - 1990. - 165, N4. - P.323-328.
11. Detert H., Sugiono E. // J. Prakt. Chem. - 2000. - 342. - P.10-15.
12. Nespurek S., Eckhardt A. // Polym. Adv. Tech. - 2001. - 12. - P.427-436.
13. Glowacki I., Dobruchowska E., Ulanski J. // Synthetic Metals. - 2000. - 109. - P.139-144.
14. Noda T., Ogava H., Noma N., Shirota Y. // Appl. Phys. Lett. - 1997. - 70, N6. - P. 699 - 701.
15. Kuvshinsky N.G., Reshetnyak V.V., Davidenko N.A. // J. Inf. Rec. Mater. - 1990. - 18, N6. - P.445-451.

- 16.** Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G. // J. Inf. Recording. - 1996. - 24, N3. - P.289-294.
- 17.** Siling S.A., Shamahin S.V., Ronova I.A. et al. // Intern. J. Polymeric Mater. - 2001. - 49. - P.115-130.
- 18.** Ronova I.A., Kovalevski A.Yu, Siling S.A. et al. // Chem. Phys. - 2001. - 270. - P. 99 - 108.
- 19.** Nierengarten J., Hadziioannou G. // Materials Today. - 2001. - 4, N2. - P.16-18.
- 20.** Ibraev N.Kh., Ishchenko A.A., Karamysheva R.Kh., Mushkalo I.L. // J. Luminescence. - 2000. - 90, N3,4. - P.81-88.
- 21.** Mattoussi H., Murata H., Merritt Ch.D. // J. Appl. Phys. - 1999. - 86, N5. - P. 2642-2650.
- 22.** Shevchuk O., Derevyanko N., Ishchenko A. // Macromolecular Symposia. - 2001. - 166. - P. 217-222.
- 23.** Murray C., Norris D., Bawendy M. // J. Am. Chem. Soc. - 1993. - 115. - P.8706-8715.
- 24.** Aoki D., Okabe M., Mikosaka S., Inoue E. // J. Imaging Science and Technologi. - 2000. - 44, N2. - P.120-126.
- 25.** Kamiyama H., Utsumi M., Hikosaka S., Akada M., Toida T., Matsuo M., Inoue E. // J. Imaging Science and Technologi. - 2000. - 44, N1. - P.45-50.
- 26.** Nalwa H.S. Handbook of organic conductive molecules and polymers. New York: Wiley, 1997.
- 27.** Vertsimakha Ya., Verbitsky A., Ishchenko A., Derevyanko N. // Book "Molecular Low Dimensional and Nanostructured Materials for Advanced Applications". - Amsterdam (Eds: A.Graja, B.R.Bulka and F.Kajzar). Kluwer academic Publishers in NATO ASI Series: Mathematics, Physics and Chemistry. - 2002. - P.311-314. Weigert F. Dichroism induced in a fine grain silver chloride emulsion by a beam of linearly polarized light // Verh. Dtsch. Phys. Ges. - 1919. - Vol. 21. - P. 479-483.
- 28.** Yu. Y., Nakano M., Ikeda T. // Nature. 2003. V. 425. P. 145.

- 29.** Emoto A., Ono H., Kawatsuki N., Uchida E., Kuwabara M. // *Advances in Technology of Materials Processing Journal*. 2004. V. 6. N 2. P. 124.
- 30.** Todorov T., Tomova N., Nikolova L. // *Appl. Opt.* – 1984. – Vol. 23. – P. 4309.
- 31.** Natansohn A., Xie S., Rochon P. // *Macromolecules.* – 1992. – Vol. 25. – P. 5531.
- 32.** Holme N.C.R., Ramanujam P.S., Hvilsted S. // *Appl. Opt.* – 1996. – Vol. 35. – P. 4622.
- 33.** Petry A., Kummer S., Anneser H., Feiner F., Brauchle C. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97. – P. 1281-1286.
- 34.** Wiesner U., Reynolds N., Boeffel C., Spiess H.W. An Infrared spectroscopic study of photo-induced reorientation in dye-containing liquid-crystalline polymers // *Liquid Crystals.* – 1992. – Vol. 11. – № 2. – P. 251-267.
- 35.** Blinov L., Kozlovsky M., Ozaki M., Skrap K., Yoshino K. Photoinduced dichroism and optical anisotropy in liquid-crystalline azobenzene side chain polymer by anisotropic angular distribution of trans and cis isomers // *J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 84. – P. 3860-3868.
- 36.** Yaroshchuk O., Sergan T., Lindau J., Lee S.N., Kelly J., Chien L.-C. // *J. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 114. – P. 5330-5337.
- 37.** Eich M., Wendorf J.H., Reck B., Ringsdorf H. Reversible digital and holographic optical storage in polymeric liquid crystals // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* – 1987. – Vol. 8. – P. 59-63.
- 38.** Gibbons W.M., Kosa T., Palffy-Muhoray P., Shannon P.J., Sun S.T. // *Nature.* – 1995. – Vol. 377. – P. 43.
- 39.** Shi Y., Stier W.H., Yu L. et al // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 59. – P. 2935-2937.
- 40.** Hvilsted S., Andruzzi F., Ramanujam P S. // *Opt. Lett.* – 1992. – Vol. 17, № 17. – P. 1234-1236.
- 41.** Ichimura K., Suzuki Ya., Seki T. et al // *Jap. Journ. Appl. Phys.* – 1989. – Vol. 28, № 3.– pp. 289-292.

42. West J. L., Wang X., Ji Y., Kelly J.R. // *SiD'95 Digest*. – P. 703-705
43. McArble C.B., Clark M.C., Haws C.M., Wiltshire M.C.K., Parker A. et al. Laser addressed thermotropic effect in a novel dyed liquid crystalline polysiloxane // *Liq. Cryst.* – 1987. – Vol. 5, № 2. – P. 573-584.
44. Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. Phase diagrams and optical properties of new methyl-containing LC copolymers forming chiral mesophases // *Liq. Cryst.* – 1998. – Vol. 24, № 4. – P. 489-500.
45. VanDeWitte P., Galan J.C., Lub J. Modification of the pitch of chiral nematic liquid crystals by means of photoisomerization of chiral dopants // *Liq. Cryst.* – 1998. – Vol. 24, № 6. – P. 819-827.
46. Shi Y., Stier W.H., Yu. L., Chen M., Dalton L.R. Large stable photoinduced refractive index change in a nonlinear optical polyesters with dispersed side groups // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 58, № 11. – P. 1131-1133.
47. Rochon P., Gosselin J., Natansohn A., Xie S. Optically induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – Vol. 60, № 1. – P. 4-5.
48. Kulinna C., Hvilsted S., Hendann C., Siesler H.W., Ramanujam P.C. Selectively deuterated liquid crystalline cyanobenzene side chain polyesters. 3. Investigation of laser-induced segmental mobility by fourier transform IR-spectroscopy // *Macromolecules*. – 1998. – Vol. 31, № 7. – P. 2141-2151.
49. Dumont M., Sekkat Z. // *J. Proc. SPIE*. – 1992. – Vol. 1774. – P. 188.
50. Dumont M. // *Mol. Cryst. Liq Cryst.* – 1996. – Vol. 282. – P. 437.
51. Надтока О.М. // Дис. канд. хім. наук: (спеціальність 02.00.06); Київ. нац. ун-т ім. Т.Шевченка. - Нові метакрилові азополімери та їх фотоперетворення під дією УФ-випромінювання К., 2005.
52. Nadtoka O., Syromyatnikov V., Olkhovik L. New photochromic polymers based on methacrylic azoesters // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2005. – Vol. 427. – P. 259-262.
53. O. Nadtoka, V. Syromyatnikov, L. Olkhovik, O. Yaroshchuk, T. Bidna. New photochromic polymers based on methacrylic azoesters // *ICEPOM-6*

Conference Abstract "Electronic processes in organic materials". Book of abstr. – Kyiv. – 2004. – P.182.

**54.** Yaroshchuk O., Bidna T., Nadтока O., Olkhovyk L., Syromyatnikov V. 3D Photoinduced order in azopolymers on polymethylmethacrylate base // 20-th International liquid crystal conference. Abstracts. – 2004. – Ljubljana, Slovenia. – P.STR-P003.

**55.** Nadтока O., Syromyatnikov V. Photoinduced spatial orientational order in new thiazole containing methacrylic azopolymers // Baltic Polymer Symposium. Book of abstr. – Kaunas. – 2004. – P. 91.

**56.** Yaroshchuk O.V., Kiselev A.D., Zakrevskyy Yu., Stumpe J., Lindau J. Spatial reorientation of azobenzene side groups of a liquid crystalline polymer induced by lineary polarized light // Eur. Phys. J – 2001. – Vol. 6. E. – P. 57-67.

**57.** Yaroshchuk O.V., Sergan T., Lindau J., Lee S.N., Kelly J., Chien L.-C. Light induced structured in liquid crystalline side-chain polymers with azobenzene functional groups // J. Chem. Phys. – 2001. – Vol. 114. N. 12. – P. 5330-5337.

**58.** Yaroshchuk O.V., Kiselev A.D., Zakrevskyy Yu., Bidna T., Kelly J., Chien L.-C., Lindau J. photoinduced three-dimentional orientational order in side chain liquid crystalline azopolymers // Phys. Rev. – 2003. – Vol. 68. E. – P. 011803-1 - 011803 -14.

**59.** L.M.Kul'berg. Synthesis of organic reagents for inorganic analysis. Moscow, Gos.nauchno-tekh.izdat.khim.lit. (1947).

**60.** I. Savchenko, N. Davidenko, I. Davidenko, A. Popenaka, V. Syromyatnikov. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2007. - 468. - P.203-213.

**61.** Pope M., Swedberg Ch./Electronic processes in organic crystals. Oxford University, New York. 1982.

**62.** Rau H. 1990 Photoizomerization of Azobenzenes. In: Rebek J, editor. Photochemistry and Photophysics. Boca Raton (FL): CRC Press, p. 119 141.

**63.** Rau H. 1968. Radiationless deactivation of azo compounds and light fastness of azo dyes. Berichte der Bunsen Gesellschaft 72(3):408 414.

**64.** Yue Zhao, Tomiki Ikeda Smart light-responsive materials , Wiley fnd sons, New Jersey, 2009, 514p.

**65.** Lednev IK, Ye T Q, Hester RE, Moore JN. 1996 Femtosecond time resolved UV visible absorption spectroscopy of trans azobenzene in solution. J Phys Chem 100(32):13338 13341.

**66.** Funke U, Gruetzmacher HF. 1987. Dithiadiazaparacyclophenes. Tetrahedron 43(16):3787 3795.

**67.** Fujino T, Arzhantsev SY, Tahara T. 2001. Femtosecond time resolved fluorescence study of photoisomerization of trans azobenzene. J Phys Chem A 105(35):8123 8129.

**68.** Angeli C, Cimiraglia R, Hofmann H J. 1996. On the competition between the inversion and rotation mechanisms in the cis trans thermal izomerization of diazene. Chem Phys Lett 259(34):276 282.

**69.** Ikeda T., Tsutsumi O. // 1995. Optical switching and image storage by means of azobenzene liquid crystal films. Science 268(5219):1873 1875.

**70.** Barrett C., Natansohn A., Rochon P. //1995. Cis-trans thermal izomerization rates of bound and doped azobenzenes in a series of polymers. Chem. Mater 7(5):899 903.

**71.** М.О. Давиденко, І.І. Давиденко, І.О. Савченко, А.Т. Синюгіна, С.Л. Студзинський, А.М. Попенака, Л.С. Тонкопієва, О.Ю. Колендо, А.М. Анкін // Електрооптичні властивості полімерних систем типу „гість-господар” з добавками азобарвників на основі 8-оксихіноліну та їх комплексів з кобальтом//Київ.

**72.** Rottger L, Rau H. 1996. Photochemistry of azobenzenophanes with three membered bridges. J Photochem Photobiol A Chem 101(23):205 214.

**73.** Blythe T., Bloor D. Electrical Properties of Polymers, Second edition - Cambridge University Press, 2005, 2008. P. 496.

**74.** Studzinsky S.L. Photoelectric Properties of Photoconducting Composites Based on Non-Photoconducting Polymers Doped by Triarylmethane and Xanthene Dyes. Molecular Crystals and Liquid Crystals 2014, 589 (1), 183–194.

75. Davidenko N.A., Getmanchuk Yu.P., Mokrinskaya E.V., Kunitskaya L.R., Davidenko I.I., Pavlov V.A., Studzinsky S.L., Chuprina N.G. Information media based on electron donor oligomers with different structures. *Applied Optics* 2014, 53 (10) B242-B247.

76. Davidenko N., Davidenko I., Ishchenko A. Spin-dependent processes in information media based on photoconductive polymer composites. K., Publishing and Polygraphiv Center "Kyiv University", 2020, - 182 c. ISBN 978-966-933-116-8

77. Davidenko I., Davidenko N. Photosensitive Polymeric Composites for Information Technologies. Cambridge Scholars Publishing, London: NE6 2PA, UK, 2019, 298 p. (ISBN: 1-5275-3611-4, ISBN13: 978-1-5275-3611-1).

78. Davidenko N.A., Dehtarenko S.V., Getmanchuk Yu.P., Ishchenko A.A., Kozinetz A.V., Kostenko L.I., Mokrinskaya E.V., Studzinsky S.L., Skryshevsky V.A., Skulsky N.A., Tretyak O.V., Chuprina N.G. Photoconducting properties of holographic media based on ferrocenyl-containing cooligomers of glycidyl carbazole with these oligomers sensitized by organic dye. *Semiconductors*, 2009, Vol. 43, No. 11, pp. 1473–1478.

79. Davidenko I.I., Davidenko N.A., Chuprina N.G., Pavlov V.A., Mokrinskaya E.V. Photoconducting polymeric nanocomposites and their applications in holographic interferometry. In book: *Handbook of nanomaterials for manufacturing applications*. Chaudhery Mustansar Hussain (Editor) // Elsevier, 2020. Chapter 16, p.345-417. (ISBN: 978-0-12-821381-0).

80. Davidenko N.A., Dekhtyarenko S.V., Kokozay V.N., Kozinetz A.V., Nesterova O.V., Skryshevsky V.A., Studzinskii S.L., Tretyak O.V., and Chigorina N.G. Specific Features of the Internal Photoelectric Effect of the Cu(II)/Fe(III) Oxalate Complex with Ethylenediamine in an Insulating Polymer Film. *Physics of the Solid State*, 2010, Vol. 52, No. 6, pp. 1303–1307.

81. Студзинський С.Л., Давиденко І.І., Савченко І.О. Фототермопластичні голографічні реєструючі середовища на основі

електронодонорних олігомерів та коолігомерів, сенсibilізованих катіонним поліметиновим барвником. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка 2023 (подано до друку).