

СПЕКТРЫ АБСОЛЮТНОГО КВАНТОВОГО ВЫХОДА
СЕНСИБИЛИЗАЦИИ
ВНУТРЕННЕГО ФОТОЭФФЕКТА В ПОЛИ-N-ВИНИЛКАРБАЗОЛЕ
И ЕГО ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ КРАСИТЕЛЯМИ

Ю. А. Черкасов

Выполнены исследования абсолютного квантового выхода сенсibilизации поли-N-винилкарбазола (ПВК) и его комплекса с переносом заряда (КПЗ) с тринитрофлуореном (ТНФ) органическим красителем — роданином В. Показано, что спектры квантового выхода сенсibilизации ПВК и КПЗ имеют сложную структуру, отличную по характеру корреляции со спектром поглощения от ранее найденной для квантового выхода сенсibilизации неорганических кристаллических полупроводников и тонких слоев красителя. В рассматриваемом случае, кроме корреляции в коротковолновой части спектра, найдена антикорреляция для ПВК в полосе поглощения красителя, а также для КПЗ в области энергий квантов менее 2.5 эВ. Найдено, что абсолютная величина квантового выхода в области сенсibilизации КПЗ достигает 10%. Полученные результаты интерпретированы с позиций сенсibilизации как энергетической накачки полимера красителем с генерацией носителей заряда, идущей через экситонную стадию.

В отличие от классических полупроводниковых монокристаллов германия и кремния полимерные фотопроводники неорганической и органической природы характеризуются сложным спектром квантового выхода внутреннего фотоэффекта, зависящим от энергии кванта, температуры и величины электрического поля [1-8] и находящим интерпретацию в рамках экситонной генерации фотоносителей. Что касается квантового выхода сенсibilизации органических полимерных фотопроводников красителями, то имеющиеся данные крайне ограничены [9-11] и отсутствуют для полимерных комплексов с переносом заряда (КПЗ). В настоящей работе в развитие работы [12] выполнены исследования спектров абсолютного квантового выхода сенсibilизации поли-N-винилкарбазола (ПВК) и его КПЗ с тринитрофлуореном (ТНФ) органическими красителями, из которых наиболее детально исследован роданин В.

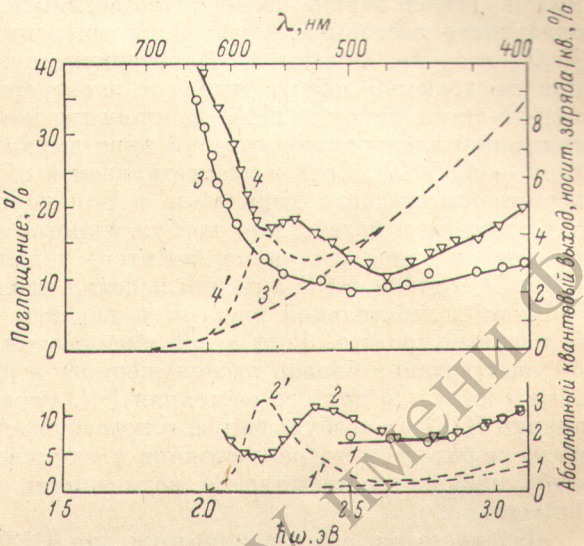
Методика сенсibilизации слоев аналогична описанной ранее [12]. Для получения образцов, пригодных для количественных измерений, растворы роданина В и ТНФ в хлороформе, не вызывающем коагуляцию связующего, смешивали с раствором ПВК (МРТУ 60.938.567) в толуоле, а затем в соотношении 1 : 1 с раствором связующего (сополимера стирола с дивинилом), прозрачного в исследуемой области спектра. Слои толщиной 3 мкм поливали на прозрачную проводящую подложку и для удаления растворителя высушивали.

Спектры поглощения образцов были рассчитаны из измеренных спектров отражения и пропускания слоев и подложки. Абсолютный квантовый выход измеряли на тех же образцах в электрофотографическом режиме при наложении поля $7 \cdot 10^5$ в см^{-1} по методике, описанной ранее [2]. Как было показано специальными экспериментами, спектры поглощения образцов не претерпевали изменения (с точностью 0.5%) при наложении электрического поля. При комнатной температуре образцы не люминесцировали.

Результаты измерений квантового выхода η , представляющего собой число носителей заряда, созданных одним поглощенным квантом, приведены на рисунке. Как видно из рисунка, во всех исследованных случаях наблюдается достаточно сложная структура спектра η . Квантовый выход η для ПВК (кривая 1), а также для КПЗ при энергии квантов больше 2.7 эВ (кривая 3) возрастают с увеличением энергии кванта. Напротив, при $\hbar\omega < 2.7$ эВ для КПЗ наблюдается антикорреляция в зависимости η от $\hbar\omega$.

Спектр η сенсibilизации ПВК (кривая 2) имеет более сложную структуру по сравнению с ранее найденной для спектров сенсibilизации неорганических кристаллических полупроводников [12, 13] и тонких слоев красителя [14], для которых спектры квантового выхода и фототока имеют максимум при той же энергии кванта, что и спектр поглощения, обусловленный синглет-синглетными переходами в катионах красителя [14]. Так, η для ПКВ имеет максимум (с $\eta = 1.1\%$), приблизительно отвечающий максимуму α (2.18 эВ), и коротковолновый максимум при 2.38 эВ с $\eta = 2.8\%$, смещенный относительно максимума α на 0.2 эВ, за которым ход η соответствует α . Практическое равенство величины η для ПВК и η в области сенсibilизации ПВК свидетельствует об определяющей роли генерации световых носителей заряда в сенсibilизированном полимере. Здесь следует вспомнить, что в области сенсibilизации неорганического полупроводника с высоким квантовым выходом органическими красителями получен $\eta \approx 100\%$ и такое же равенство квантовых выходов [2]. Спектр η сенсibilизации КПЗ (кривая 4) выглядит как спектр КПЗ, на который наложен спектр сенсibilизации ПВК. Такой характер спектра позволяет предполагать, что при сенсibilизации КПЗ в значительной степени самостоятельно работает система полимер (ПВК) — краситель. Таким образом, в спектрах для ПВК и КПЗ на его основе может быть выделено две области с различной спектральной зависимостью: $\hbar\omega > 2.7$ эВ, где η возрастает при увеличении $\hbar\omega$, и $\hbar\omega < 2.7$ эВ, где η возрастает при уменьшении $\hbar\omega$. В первой области спектральный ход η может быть интерпретирован с позиций экситонной фотогенерации, при которой вероятность создания свободных носителей заряда из возникающего при поглощении кванта света возбужденного состояния увеличивается при возрастании $\hbar\omega$ [3, 4, 7].

Фотогенерация в ПВК (кривая 1) при толщине слоя в несколько микрон может быть связана с взаимодействием экситонов как с примесями, так и с поверхностью. Действительно, в ПВК реализуется триплет-триплетный перенос энергии электронного возбуждения по ароматическим ядрам основы [15]. Число триплетных экситонов, выходящих на поверхность ПВК, зависит от α и при $\hbar\omega = 3.6$ эВ в расчете на один поглощенный квант составляет 0.20 ± 0.04 [16], что коррелирует с вели-



Спектральное распределение абсолютного квантового выхода внутреннего фотоэффекта (1—4) и спектры поглощения (1'—4') для: ПВК (1, 1'), ПВК, сенсibilизированного родамином В (2, 2'), КПЗ ПВК—ТНФ (3, 3'), КПЗ ПВК—ТНФ, сенсibilизированного родамином В (4, 4').

Концентрация красителя — 0.28 моль.%, тринитрофлуоренона — 3.2 мол.%.

Скоринны

чиной η . Кроме того, среднее диффузионное смещение триплетных экситонов за время жизни возбужденного состояния в полимере при 293 К может достигать 2 мкм [16] (для синглетных оно не превышает 0.02 мкм [17]), т. е. сравнимо с толщиной слоев.

Отметим, что хотя при энергии квантов больше 2.7 эВ имеется корреляция η и α , она в рассматриваемом случае неполного поглощения не свидетельствует в пользу экситонной фотогенерации, происходящей при столкновении экситонов с поверхностью, как это имеет место при полном поглощении [5, 18].

Можно полагать, что при понижении энергии кванта до величины менее 2.7 эВ в случае КПЗ может включаться механизм генерации свободных носителей заряда из первично возникающего при поглощении кванта связанного состояния, требующий миграции возбужденного состояния. Действительно, полосы КПЗ интерпретируются как перенос электрона при поглощении кванта света от электронно-донорного (ПВК) к электронно-акцепторному (ТНФ) компоненту комплекса [19]. В возникающей связанной электронно-дырочной паре дырка находится на ПВК, а электрон — на ТНФ. Если в рассматриваемой области малых энергий квантов вероятность развала пары мала и для появления носителей заряда необходимо взаимодействие возбужденного состояния с примесью [20], то возбужденное состояние (экситон) должно мигрировать по уровням КПЗ. Для этого после акта поглощения кванта света КПЗ должен отдать избыток колебательной энергии и перейти на нижний синглетный возбужденный уровень. Рост η при уменьшении $\hbar\omega$ может свидетельствовать о существовании близко расположенного к рассматриваемому возбужденному состоянию другого состояния [21], переход в которое ведет к диссоциации КПЗ на возбужденную и невозбужденную молекулы [19]. Вероятность перехода в такое состояние увеличивается с увеличением $\hbar\omega$ [21], что понижает соответственно возможность миграции экситона, и, следовательно, η .

Что касается η сенсibilизации для ПВК, то природа спектра в настоящее время нам неясна. Можно только утверждать, что он не связан с рекомбинацией свободных носителей заряда (поле $7 \cdot 10^5$ В·см⁻¹ и спектры фотопроводимости коррелируют со спектрами поглощения [12]). По-видимому, определяющую роль играет процесс генерации, в частности, участие в акте сенсibilизации локальных уровней [23] неупорядоченного твердого тела. Этот вопрос в настоящее время изучается.

Автор благодарен М. С. Бородкиной за предоставление отдельных образцов для исследования, А. Д. Лопатко за проведение измерений поглощения в наложенном электрическом поле, И. А. Акимову, Г. И. Лашкову и В. Л. Ермолаеву за плодотворную дискуссию.

Литература

- [1] Ю. А. Черкасов. Опт.-механич. промышл., 12, 23, 1962.
- [2] С. Г. Гренишин, Ю. А. Черкасов. ФТТ, 6, 2831, 1964.
- [3] I. L. Hartke, P. L. Regensburger. Phys. Rev., 139, A970, 1965.
- [4] Ю. А. Черкасов, Л. Г. Крейтор. ФТТ, 16, 2407, 1974.
- [5] С. Г. Гренишин, Ю. А. Черкасов, Л. Н. Винокурова, Н. Б. Захарова, А. И. Мильникова. Сб. «Международный конгресс по фотографической науке», секция Е, 240, М., 1970.
- [6] С. Г. Гренишин, Ю. А. Черкасов, Л. Г. Крейтор, М. И. Черкашин, М. Г. Чаусер. Сб. «I Всесоюзная конференция по бессеребряным и необычным фотографическим процессам», 41. Киев, 1972.
- [7] Ю. А. Черкасов, Л. Н. Винокурова, О. М. Сорокин, В. А. Бланк. ФТТ, 11, 1977, 1969.
- [8] Ю. А. Черкасов. Сб. «III Всесоюзное совещание по органическим полупроводникам», 34. Киев, 1971.
- [9] Л. Н. Нюнько, И. Б. Сидаравичус, В. Г. Усс. Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 19, 127, 1974.
- [10] H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz. Current Problems in Electrophotography, 163. Ed. Berg W. F. and Hayffe K., Berlin—New York, 1972.
- [11] B. Löhr, R. Arneht, D. Winkelmann. Current Problems in Electrophotography, 218. Ed. Berg W. F. and Hayffe K., Berlin—New York, 1972.

- [12] Ю. А. Черкасов, А. Д. Лопатко, М. С. Бородкина, Т. В. Чельцова. Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1975.
- [13] И. А. Акимов, А. М. Мешков. Опт. и спектр., 29, 941, 1970.
- [14] I. W. Weigl, J. Chem. Phys., 24, 364, 577, 883, 1956.
- [15] Г. И. Лашков, В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 22, 848, 1967.
- [16] Г. И. Лашков, Л. С. Шацева, Е. Н. Бодунов. Опт. и спектр., 34, 106, 1973.
- [17] W. Klöpffer. J. Chem. Phys., 50, 2337, 1969.
- [18] L. E. Lyons. J. Chem. Phys., 23, 220, 1955.
- [19] В. Л. Ермолаев. Автореф. докт. дисс., Л., 1969.
- [20] Ф. Гутман, Л. Лайонс. Органические полупроводники, 324. Изд. «Мир», М., 1970.
- [21] S. P. McGlynn. Chem. Rev., 58, 1113, 1958.
- [22] И. А. Акимов. Сб. «Элементарные фотопроцессы в молекулах», 397. Изд. «Наука», М.—Л., 1966.

Поступило в Редакцию 18 октября 1974 г.