

УДК 535.245.4/5+541.447.2:53+771.534.2:53+77.021.133

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. М. МЕНШКОВ, И. А. АКИМОВ, А. Н. ЧИГИРЬ, П. Н. КИСИЛИЦА,
М. Г. ЧАУСЕР, М. И. ЧЕРКАШИН, А. А. БЕРЛИН

СПЕКТРАЛЬНАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ОКИСИ ЦИНКА СОПРЯЖЕННЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 23 IV 1969)

В настоящее время из многочисленных классов красителей хорошими сенсibilизаторами оказываются лишь некоторые цианиновые красители для бромистого серебра и кислотные ксантеновые красители (озин, эритрозин и бенгальский розовый) для окиси цинка. Столь узкий выбор сенсibilизаторов является результатом специфических требований, предъявляемых к ним, и затрудняет решение ряда технических задач. Например, в настоящее время отсутствуют красители, поглощение которых простирается за 1200 м μ , поэтому нет и фотоматериалов, чувствительных в этой области. Сенсibilизированная с помощью ксантеновых красителей фото-чувствительность окиси цинка вообще ограничивается областью 500—600 м μ , и это не позволяет изготавливать электрофотографические материалы на основе окиси цинка с различными спектральными свойствами. Задача же получения инфракрасной фоточувствительности, помимо самостоятельного интереса, весьма актуальна для электрофотографии, так как позволяет повысить эффективность использования излучения лампы накаливания.

Другой существенный недостаток низкомолекулярных красителей-сенсibilизаторов — низкая фотохимическая и термическая стойкость. Например, сенсibilизаторы для окиси цинка не выдерживают прогресс сенсibilизированных материалов выше 150—200°, в то время как сам полупроводник выдерживает прогресс до 500°.

В ряде прикладных задач требуется получить панхроматическую фоточувствительность в широкой области спектра. Поскольку красители, обладая селективностью поглощения, могут сенсibilизировать полупроводники лишь в узких спектральных областях, для получения панхроматической чувствительности фотоматериалы сенсibilизируют одновременно несколькими красителями. Однако такая операция малоэффективна из-за взаимной антисенсibilизации красителей.

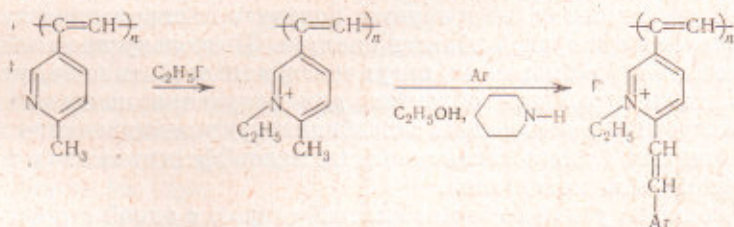
Таким образом, узкий выбор сенсibilизаторов, с одной стороны, и ряд недостатков, присущих спектральной сенсibilизации низкомолекулярными красителями, с другой стороны, не позволяют полностью удовлетворить равнообразные запросы техники. Поэтому поиски новых сенсibilизаторов, свободных от указанных недостатков, представляют большой интерес.

В настоящее время дискутируются в основном два механизма спектральной сенсibilизации фотоэффекта в полупроводниках⁽¹⁾: механизм, согласно которому в акте сенсibilизации от красителя в полупроводник передается электрон, и механизм, согласно которому в акте сенсibilизации от красителя в полупроводник передается запасенная им энергия поглощенного кванта, которая переводит электрон с некоторого примесного центра в зону проводимости полупроводника. По первому механизму взаимное расположение энергетических уровней сенсibilизатора и полупроводника является решающим критерием того, будет ли краситель сенсibilизатором или десенсibilизатором. По второму механизму каждый адсорбированный краситель может быть сенсibilизатором, одна-

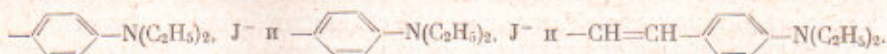
ко существенно различная по величине эффективность процесса передачи энергии полупроводнику приводит к тому, что лишь некоторые красители применяются на практике. Нетрудно видеть, что согласно первому механизму спектральная сенсibilизация свойственна лишь некоторым веществам, для которых при адсорбции наблюдается подходящее расположение уровней. Согласно же второму механизму спектральную сенсibilизацию можно ожидать у самого широкого класса органических окрашенных веществ.

В последнее время была показана правильность второго механизма сенсibilизации фотоэффекта в полупроводниках, и в том числе в окиси цинка (2, 3). Поэтому нами были предприняты попытки расширить круг сенсibilизаторов за счет новых веществ и, в частности, полимерных веществ с системой сопряжения в цепи макромолекулы. Очевидным критерием предварительного отбора полимеров, могущих быть сенсibilизаторами, были требуемый спектр поглощения, хорошая растворимость и хорошая адсорбция на сенсibilизируемом проводнике. В работе (4) обнаружена сенсibilизация фотопроводимости окиси цинка некоторыми полимерными веществами, однако малая эффективность сенсibilизации, не превышающая в области 400—500 мμ 2%, не позволяет надеяться, что предложенные сенсibilизаторы могут конкурировать с красителями.

В настоящей работе были исследованы хорошо растворимые полимерные вещества с системой сопряжения в цепи макромолекулы, принадлежащие различным классам. Для некоторых из них, а именно, линейных поливиниленов — полифенилацетилена (ПФАТ) (5), поли-β-индифенилацетилена (ПИФАТ) (6), «лестничных» полимеров — полидифенилбутадиена (ПДФБД) (7) и полипиридинальдегидов (8), в предполагаемой области сенсibilизации окиси цинка (400 мμ и длиннее) поглощение характеризуется монотонным спадом, простирающимся через всю видимую и близкую инфракрасную области спектра. С этими полимерами у окиси цинка можно было ожидать панхроматическую сенсibilизированную фоточувствительность в широкой области спектра. Однако полимерные вещества могут обладать и селективными спектрами поглощения. В качестве таковых нами были изучены полимерные *n*-диалкиламиностирольные красители, полученные по схеме:



Используемые в данной работе полимерные красители ПК-1, ПК-2 и ПК-3 имели Г и Аг соответственно Br^- и



В ячейке поверхностного типа измерялось спектральное распределение фотопроводности окиси цинка, сенсibilизированной полимерами. Сенсibilизированные материалы готовились адсорбцией полимеров из этанольных или толуольных растворов на поликристаллической окиси цинка марки М-1. Фотосопротивления готовились из суспензии окрашенной окиси цинка (растворитель удалялся высушиванием при комнатной температуре) на кварцевых подложках с платиновыми электродами в виде раstra (межэлектродное расстояние 0,1 мм, эффективная длина электродов 75 мм). Фототоки измерялись динамическим электрометром с чувствительностью 10^{-14} а. Освещение производилось монохроматическим светом, вы-

деляемым кварцевым монохроматором от СФ-4 из излучения лампы накаливания. Измерения проводились в двух режимах, во-первых (режим 1), при изоэнергетическом распределении возбуждающей световой энергии по спектру (переменные щели монохроматора) и, во-вторых (режим 2), при распределении возбуждающего света по спектру, соответствующем лампе накаливания (постоянные щели монохроматора).

Обнаружено, что адсорбция всех без исключения перечисленных полимеров на окиси цинка приводит к появлению дополнительной фоточувствительности в видимой и близкой инфракрасной областях спектра. Однако эффективность сенсibilизации оказалась весьма различной для разных полимеров. Лучшими сенсibilизаторами оказались ПДФБД (рис. 1), ПИФАТ (рис. 2, 1) и ПФАТ (рис. 2, 2), принадлежащие к различным классам. На этом основании мы делаем вывод об отсутствии какой-либо корреляции между эффективностью сенсibilизации и строением молекулы.

Из приведенных рисунков видно, что принципиально окись цинка с помощью полимерных молекул можно сенсibilизировать в спектральной области от 400 до 1200 м μ .

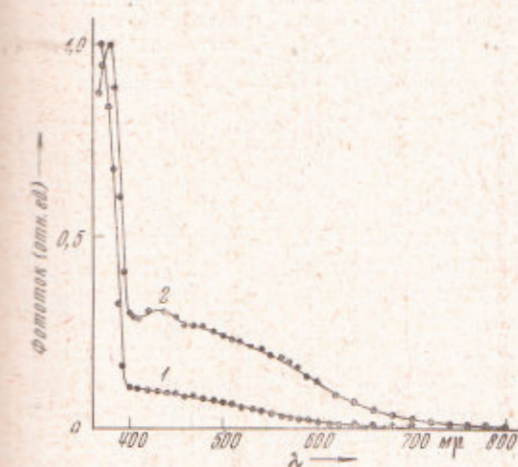


Рис. 2. Спектральное распределение фототока слоя окиси цинка, сенсibilизированного полимером ПИФАТ (1) и полимером ПФАТ (2), для режима 1

30%. Полимерные красители в отличие от низкомолекулярных обладают более широкими полосами поглощения, поэтому область сенсibilизации для них простиралась от 400 до 700 или даже 800 м μ .

Как уже указывалось, для оценки эффективности сенсibilизации фотопроводимости с помощью красителей обычно измеряют отношение фототоков в максимумах сенсibilизированной и собственной областей. Такая оценка для полимеров, имеющих монотонное спадание поглощения во всей области сенсibilизации от 400 м μ и длиннее, неприменима. Однако для этих веществ величина фототока в области 400—430 м μ достигает 20—30%

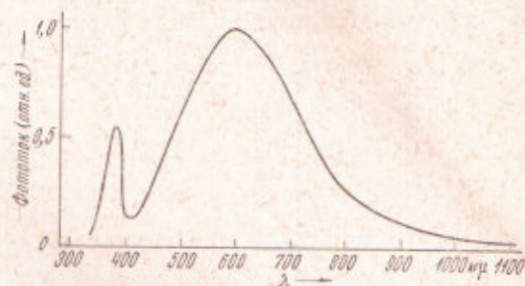


Рис. 1. Спектральное распределение фототока слоя окиси цинка, сенсibilизированного ПДФБД, для режима 2

Специфической особенностью полимерных сенсibilизаторов, вытекающей из специфики их спектра поглощения, является нехарактерность сенсibilизированной фоточувствительности в весьма широкой области. Правда, чувствительность монотонно падает в длинноволновую сторону. Это, в первую очередь, связано с таким же монотонным падением коэффициента поглощения света. Все исследованные полимерные красители также обнаружили сенсibilизацию фотопроводимости окиси цинка (рис. 4). Эффективность сенсibilизации (отношение фототоков в области сенсibilизированной и собственной фоточувствительности) для различных красителей составляла от 2 до

от величины фототока в максимуме собственной фоточувствительности окиси цинка, хотя коэффициент поглощения полимеров в этой области значительно меньше, чем коэффициент поглощения в максимуме полосы красителя. Это вселяет уверенность, что подбором полимера с большим коэффициентом поглощения еще удастся увеличить фоточувствительность окиси цинка в видимой области спектра. Благодаря пахроматической чув-

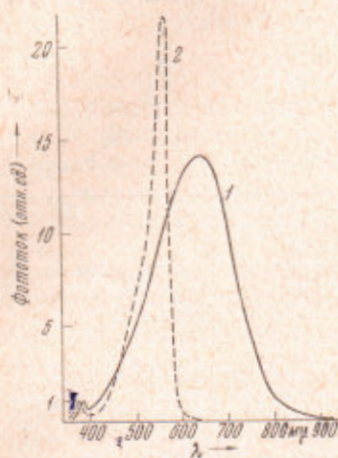


Рис. 3. Спектральное распределение фототока слоя окиси цинка, sensibilizированного полимером ПФАТ (1) и красителем эозином (2), для режима 2. Кривые приведены к одинаковой величине собственной фоточувствительности

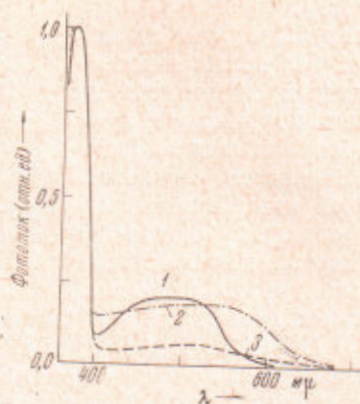


Рис. 4. Спектральное распределение фототока слоя окиси цинка, sensibilizированного полимерными красителями ПК-1, ПК-2 и ПК-3 (1, 2 и 3 соответственно), для режима 1. Кривые приведены к одинаковой величине собственной фоточувствительности

ствительности образцы окиси цинка, sensibilizированные полимерами, могут оказаться более чувствительными к неразложеному свету лампы накаливания, чем образцы окиси цинка, sensibilizированные эозином. На рис. 3 отношение площадей под кривыми спектральной фоточувствительности окиси цинка, окрашенной полимером ПФАТ и красителем эозином, равно 2,3. Таким образом, с помощью полимерных sensibilizаторов можно создать более фоточувствительные материалы к излучению лампы накаливания, чем применяемые в настоящее время в электрофотографии.

Так как в настоящей работе показано, что спектральными sensibilizаторами могут быть не только низкомолекулярные красители, но и сопряженные полимеры весьма различных классов, поэтому можно ожидать, что и другие низкомолекулярные и высокомолекулярные вещества, молекулы которых обладают системой сопряженных связей, подходящим спектром поглощения и способностью адсорбироваться на полупроводнике, окажутся sensibilizаторами окиси цинка. Этот факт еще раз свидетельствует о верности этого механизма в исследуемых системах.

Поступило
16 IV 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», 1967; И. А. Акимов, В сборн. Элементарные фотопроецессы в молекулах, «Наука», 1966, стр. 397.
² И. А. Акимов, В. М. Бенца и др., ДАН, 172, 371 (1967); Phys. Stat. Sol., 20, 771 (1967).
³ И. А. Акимов, А. В. Шабля, Журн. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 6, 459 (1967).
⁴ В. С. Мильников, И. Сидаравичус, Электрохимия, 4, 596 (1968).
⁵ А. А. Берлин, М. И. Черкашин и др., Высокомолек. соед., 6, 1773 (1964); А. А. Берлин, М. И. Черкашин и др., Высокомолек. соед., 1, 1817 (1959).
⁶ А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кислица, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1875.
⁷ А. А. Берлин, М. И. Черкашин и др., Высокомолек. соед., 9, 2219 (1967).
⁸ А. Н. Чигирь, В. Ф. Новикова и др., Высокомолек. соед., 11А, № 7 (1969).