

О. В. КОЛНИНОВ, В. М. ВОЗЖЕННИКОВ, З. В. ЗВОНКОВА,
Л. Ф. РЫБАКОВА, Р. С. СОРОКИНА, Е. М. ПАНОВ,
академик К. А. КОЧЕШКОВ

ВЛИЯНИЕ АКЦЕПТОРОВ-ХИНОНОВ НА ФОТО-ЭДС ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

Полимеры с сопряженными π -связями не обладают фотоэлектрической чувствительностью или проявляют ее в слабой степени. Химическая сенсибилизация фотопроводимости хлоранила происходит при добавке 1% полимера с сопряженными связями⁽¹⁾. Наиболее высокая фотопроводимость установлена в комплексах с переносом заряда (к.п.з.) на основе пиромеллитового диангирида (ПМА)^(2, 3). Электронные акцепторы — тетрацианхинондиметан (ТЦХ) и пиромеллитовый диангидрид (ПМА) в свободном состоянии обладают высокой фото-э.д.с. соответственно 4000 и 500 мв и невысокой кратностью возрастания фотопроводимости при освещении

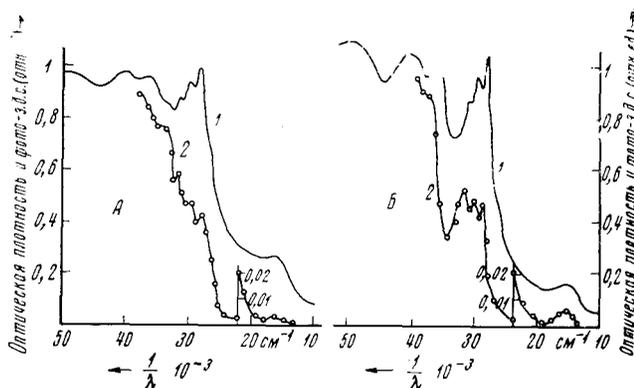


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и спектры фото-э.д.с. (2) *n*-хлоранил-пирена (А) и *n*-броманил-пирена (Б)

щении I_{ϕ}/I_T соответственно 10 и 5 (освещенность 0,05 Вт/см²). При образовании к.п.з. состава Д : А = 1 : 1 с электронным донором-антраценом (фото-э.д.с. 500 мв) фото-э.д.с. ТЦХ и ПМА снижаются соответственно до 400 и 50 мв, а кратность I_{ϕ}/I_T остается неизменной в к.п.з. ТЦХ ($\nu_{\text{п.з.}} = 8000 \text{ см}^{-1}$) и сильно возрастает в к.п.з. ПМА $I_{\phi}/I_T = 2 \cdot 10^3$ ($\nu_{\text{п.з.}} = 17500 \text{ см}^{-1}$)^(2, 3). Эффект увеличения кратности фотопроводимости подтвержден в к.п.з. антрацен-пиромеллитовый дитиоангидрид $I_{\phi}/I_T = 5 \cdot 10^3$ ($\nu_{\text{п.з.}} = 16700 \text{ см}^{-1}$). В интегральном свете величины I_{ϕ}/I_T несколько увеличены по сравнению с монохроматическим излучением.

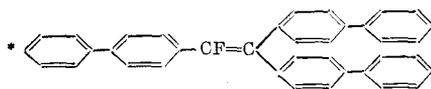
В к.п.з. пирен-*n*-хлоранил и пирен-*n*-броманил величина сигнала фото-э.д.с. в интегральном свете составляет соответственно 500 и 200 мв и превышает фото-э.д.с. свободных *n*-хлоранила (150 мв) и *n*-броманила (100 мв). Фото-э.д.с. свободного пирена 300 мв. Между спектрами поглощения и фото-э.д.с. соблюдается корреляция (рис. 1А и Б). Полностью сохраняется колебательная структура на кривых фотоэлектрической чувствительности. Максимумы полос фото-э.д.с. 16 000 и 15 000 см⁻¹ комплексов совпадают с максимумами полос поглощения с переносом заряда, так что

возбужденные состояния с переносом заряда вносят определенный вклад в фотоэффект. Фотопроводимость комплекса пирен-*n*-броманил достаточно исследована (4). Отмечено, что длинноволновый пик фотопроводимости на спаде полосы с переносом заряда, вероятно обусловлен взаимодействием между экситонами с переносом заряда и несовершенствами кристалла. Собственная проводимость начинается в более коротковолновой области. Ее порог оценивается энергией возбуждения 2,08 эв.

Таким образом, в отличие от к.п.з. на основе ТЦХ и ПМА в к.п.з. на основе *n*-хлоранила и *n*-броманила фото-э.д.с. увеличивается по сравнению

Т а б л и ц а 1

Соединение	Величина фото-э.д.с. (в) при интенсивности света 0,1 вт/см ²
α, α' -Дифторстильбен	+10
Стильбен	+100
<i>n</i> -Фенил- α, α' -дифторстильбен	+100
Тетра-цикло- $(\alpha, \alpha'$ -дифтор-этиленфенилен)	+150
Трибифенилфторэтилен *	+150
Трибифенилфторэтилен- <i>n</i> -броманил	-400
Трибифенилфторэтилен- <i>o</i> -броманил	+500



со свободными акцепторами. В связи с этим представляло интерес определить фото-э.д.с. других молекул с сопряженными π -связями и с акцепторами пара- и орто-хинонами.

Получены композиции на основе некоторых фторсодержащих соединений с хинонами. Методами конденсаторной фото-э.д.с. (2, 3) проведены исследования фотоэлектрической чувствительности. Величины фото-э.д.с. исследованных веществ приведены в табл. 1. Исходные донорные фторсодержащие соединения, молекулы которых представляют собой разветвленную π -сопряженную систему связей, являются органическими фотопроводящими дырочного типа. Величина фото-э.д.с. составляет 10—150 мв в интегральном свете. Предварительное облучение ультрафиолетовым светом увеличивало их фото-э.д.с. в два — три раза. Явление, связанное с активацией фотоэлектрической чувствительности ультрафиолетовым светом, неоднократно наблюдалось в полимерах с сопряженными связями (5). Существование этого явления объясняется фотоионизацией сопряженных связей и созданием положительно заряженных центров, служащих ловушками для фотоэлектронов. Соответствующая величина фото-э.д.с. исходного акцептора *n*-броманила составляет 100 мв, но с преобладающим электронным типом носителей фотоэлектронов. Спектральная кривая фотоэлектрической чувствительности акцептора несколько искажена в области длинноволнового края поглощения за счет явления переполюсовки в поле приповерхностных зарядов (рис. 2). *o*-Броманил не обладает фото-э.д.с.

Композиции фторсодержащих соединений с *n*- и *o*-броманилом получены в виде порошков из растворов в бензоле. Для них отмечена более высокая фотоэлектрическая чувствительность, чем для исходных компонентов. Так, для образцов трибифенилфторэтилена с *n*-броманилом величина фото-э.д.с. в интегральном свете равна 400 мв. Знак фото-э.д.с. соответствовал электронному типу фотопроводимости, как в случае акцепторных компонентов. Кривые спектрального распределения фото-э.д.с. (рис. 2) совпадают со спектрами действия фотоответа свободных акцепторов, за исключением длинноволновой области спектра, где наблюдается исчезновение переполюсовки. По-видимому, в рассматриваемых соединениях до-

порная компонента в результате адсорбции создает в поверхностном слое *n*-броманила центры рекомбинации для неосновных носителей. Известно, что удаление из поверхностного слоя органических полупроводников заряда неосновных носителей ведет к увеличению квантового выхода. *o*-Броманил — значительно более сильный акцептор по сравнению с *n*-броманилом. При использовании *o*-броманила в качестве акцептора повышается фотоэлектрическая чувствительность донорного компонента. Величина фото-э.д.с. трибифенилфторэтилена с *c*-броманилом составляет 500

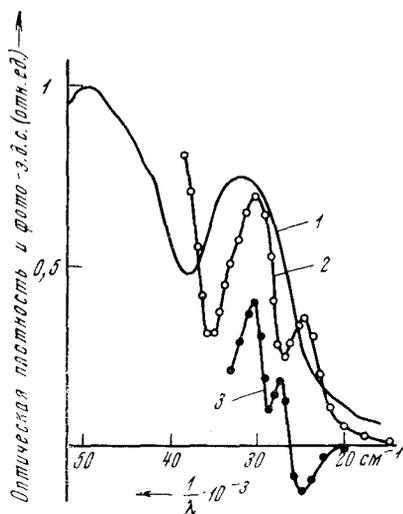


Рис. 2. Спектр поглощения трибифенилфторэтилен-*n*-броманила (1), спектр фото-э.д.с. (2) и спектр фото-э.д.с. *n*-броманила (3)

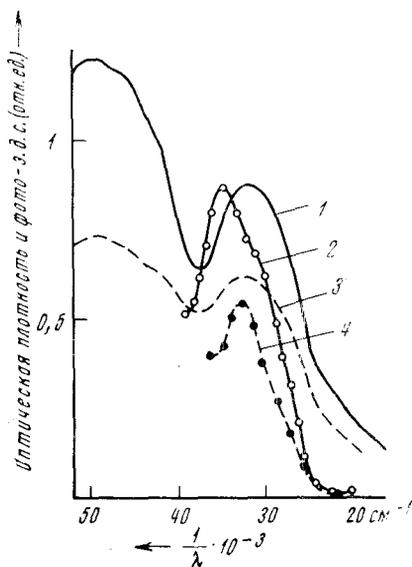


Рис. 3. Спектры поглощения (1, 3) и спектры фото-э.д.с. (2, 4) трибифенилфторэтилена-*o*-броманила (1, 2) и трибифенилфторэтилена (3, 4)

вместо 150 мв для свободного трибифенилфторэтилена. Положительный знак фото-э.д.с. и спектр действия фотоответа (рис. 3) указывает на то, что фотоэффект обусловлен донорным компонентом — трибифенилфторэтиленом.

Результаты оптических и фотоэлектрических исследований фторсодержащих соединений с *n*- и *o*-хинонами позволяют заключить, что образование очень слабых к.п.з. или смесей приводит к сенсibilизации фотоэлектрической чувствительности обоих компонентов (как акцептора, так и донора) и величина фото-э.д.с. увеличивается по сравнению с исходными компонентами. Конденсаторный метод фото-э.д.с. по знаку сигнала позволяет отчетливо различать сенсibilизацию акцептора от сенсibilизации донора, имеющих полосу поглощения в одной и той же области спектра.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
20 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Сидаравичус, М. И. Черкашин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 527. ² О. В. Коллинов, В. М. Возженников и др., ДАН, 189, 535 (1969). ³ О. В. Коллинов, Э. В. Зволкова, В. П. Глушкова, ЖФХ, 43, 1498 (1969). ⁴ Н. Akamatu, Н. Kugoda, J. Chem. Phys., 39, 3364 (1963). ⁵ В. С. Мыльников, Сборн. Элементарные процессы в молекулах, «Наука», 1966, стр. 417.