

УДК 544.528.2:519.72:621.382

*Н.А. Давиденко^а, Е.В. Мокринская^а, С.Л. Студзинский^а, В.В. Кравченко^б***ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА**^а Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко^б Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины, г. Киев

Методами катионной полимеризации получены бром- и йодсодержащие карбазолилсодержащие олигомерные фотополупроводники. Полученные соединения охарактеризованы методом ¹H ЯМР спектроскопии. Исследованы оптические спектральные и фотовольтаические характеристики фотопроводящих пленочных композиций на основе синтезированных олигомеров, сенсibilизированных соединением с внутримолекулярным переносом заряда. Показано, что исследованные фотопроводящие пленочные композиции проявляют фотовольтаический эффект при облучении светом из области поглощения соединения с внутримолекулярным переносом заряда. Обсуждены механизм и особенности фотовольтаического эффекта в исследованных пленочных композициях. Сделан вывод, что полученные олигомерные фотопроводящие пленочные композиции могут быть использованы для создания регистрирующих сред для оптической записи информации, в частности, оптических ячеек памяти.

Ключевые слова: бром- и йодсодержащие карбазолильные группы, фотопроводящие олигомеры, фотовольтаический эффект, регистрирующие среды, оптическая запись информации.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-28-34

Введение

В настоящее время при создании сред для приложений молекулярной фотоники, в частности, информационных регистрирующих сред (электрографических и голографических), а также фотовольтаических сред [1–3] широкое применение находят органические фотопроводящие олигомеры и пленочные композиции на их основе. Поскольку большинство олигомеров-фотополупроводников являются неокрашенными, необходимая для их использования фотопроводимость таких систем в видимой области спектра обеспечивается добавками специальных допантов-сенсibilизаторов, характеризующихся большим коэффициентом экстинкции в требуемой спектральной области, способностью таких молекул в возбужденном состоянии эффективно отдавать или принимать электроны от фрагментов олигомера с образованием пар зарядов, а также эффективным разделением зарядовых пар и транспортом неравновесных носителей

заряда по фрагментам олигомера и молекулам допанта. Известно, что на фотопроводимость фотопроводящих пленочных композиций (ФПК) могут существенно воздействовать «тяжелые» или магнитные атомы, входящие в состав полимерной цепи или молекул допантов, из-за их влияния на спиновую конверсию в фотогенерированных зарядовых парах или на перенос неравновесных носителей заряда между фрагментами молекул олигомера.

Введение атомов галогенов в ароматические ядра фотополупроводниковых олигомеров приводит к расширению спектра поглощения и увеличению фоточувствительности соответствующих ФПК [4–6].

В связи с этим, целью настоящей работы было создание фоточувствительных пленочных олигомерных композиций на основе олигомеров бромированного и йодированного глицидилкарбазола и изучение их оптических и фотовольтаических свойств.

Методика эксперимента

Нами были синтезированы и исследованы пленки фотополупроводниковых олигомеров на основе 3,6-дйодглицидилкарбазола (о-диГК) и 1,3,6-трибромглицидилкарбазола (о-триВгГК).

Иодирующим агентом в синтезе 3,6-дйодкарбазола выступала иодид-иодатная смесь, иодирование проводили в среде уксусной кислоты, затем в избытке эпихлоргидрина получали 3,6-дйодглицидилкарбазол (схема 1).

ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6), δ_{H} , м.д.: 8,45 (м, 2H, ароматические протоны 4,5), 7,68–7,47 (м, 4H, ароматические протоны 1,2,7,8), 4,80 (дд, 1H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4,36 (дд, 1H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3,27 (м, 1H, СН эпоксидного кольца), 2,72–2,74 (м, 2H, CH_2 эпоксидного кольца).

Бромированием карбазола в четыреххлористом углероде с последующим взаимодействием полученного 1,3,6-трибромкарбазола с избытком эпихлоргидрина в присутствии щелочи получали 1,3,6-трибромглицидилкарбазол (схема 2).

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6), δ_{H} , м.д.: 8,29 (д, 1H, Ароматический протон), 8,23 (д, 1H, ароматические протоны), 7,55–7,42 (м, 3H, ароматические протоны 2,7,8), 4,79 (дд, 1H, $\text{CH}_2\text{-N}$),

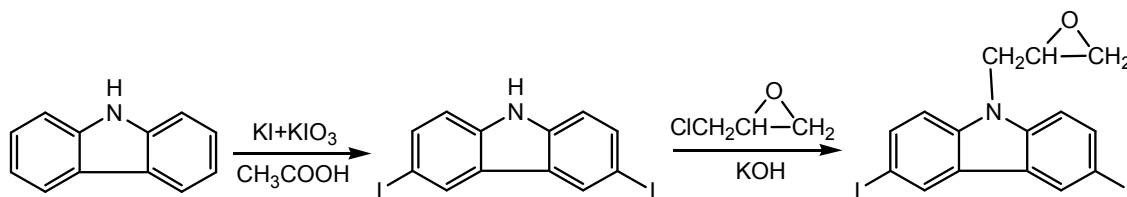
4,38 (дд, 1H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3,28 (м, 1H, СН эпоксидного кольца), 2,73–2,75 (м, 2H, CH_2 эпоксидного кольца).

3,6-дйодглицидилкарбазол и 1,3,6-трибромглицидилкарбазол представляют собой светлые высокоплавкие порошки, растворимые в большинстве органических растворителей.

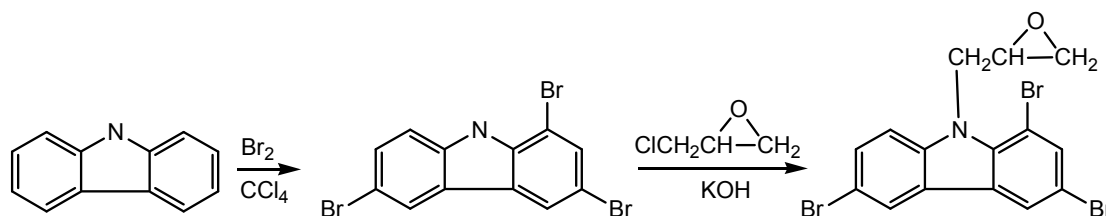
Катионной полимеризацией в толуоле получены соответствующие олигомеры олиго-1,3,6-трибромглицидилкарбазолил (о-тВгГК) и 3,6-дйодглицидилкарбазолил (о-диГК). В качестве инициатора использовался эфират трёхфтористого бора (ЭТБ). Схемы соответствующих процессов приведены ниже (схемы 3, 4).

Галогенсодержащие олигомеры представляют собой светлые высокоплавкие порошки, растворимые в большинстве органических растворителей.

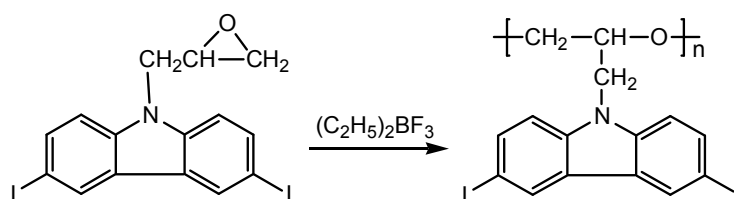
На основе полученных галогенсодержащих олигомеров с использованием соединения с внутримолекулярным переносом заряда (СВПЗ) – ГДТЕНФ (схема 5) в качестве сенсibilизатора фотопроводимости созданы новые фоточувствительные олигомерные ФПК и исследованы их спектральные оптические и фотоэлектрические



диГК
Схема 1



триВгГК
Схема 2



о-диГК
Схема 3

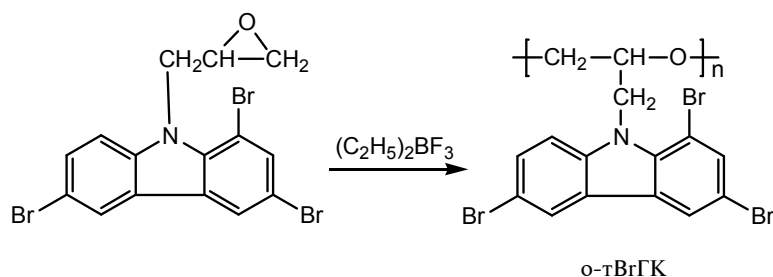
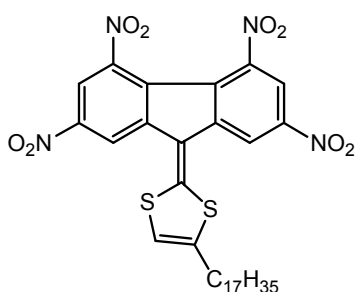


Схема 4

кие свойства.



ГДТЕНФ

Схема 5

Образцы ФПК готовили в виде структур со свободной поверхностью ФПК: кварцевая подложка–пленка олигомерного ФПК или стеклянная подложка–ITO–пленка ФПК (где ITO – электропроводящий прозрачный слой $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$). Концентрация СВПЗ в ФПК составляла 3 мас.%. Пленки ФПК получали поливом на соответствующие подложки из растворов в 1,2-дихлорэтане чистого олигомера или олигомера с добавками СВПЗ соответственно с последующим высушиванием при 80°C в термошкафе на протяжении двух дней. Толщину слоев ФПК измеряли с помощью интерференционного микроскопа МИИ–4. Толщина высушенных пленок ФПК составляла $L \approx 1,5\text{--}2$ мкм.

В приготовленных образцах измеряли: спектры оптической плотности (D) пленок ФПК (в образцах типа кварцевая подложка–ФПК), а также величину электрического потенциала (V_{PH}) свободной поверхности пленки ФПК (в образцах типа стеклянная подложка–ITO–пленка ФПК) относительно электрода ITO до облучения светом, его (V_{PH}) изменение во время (t) облучения со стороны прозрачного электропроводящего слоя ITO, а также после выключения света. Спектры оптического поглощения регистрировались с использованием спектрофотомет-

ра Varian Cary 50 UV-Vis-NIR. Для определения фотовольтаических характеристик в образцах со свободной поверхностью пленки ФПК применяли метод измерения потенциала поверхности с помощью динамического зонда (модифицированный метод Кельвина [7,8]). В качестве зонда использована Al–пластина диаметром 4 мм. Частота колебаний зонда составляла 4 кГц. Кинетику изменения V_{PH} в образцах со свободной поверхностью пленок ФПК регистрировали с помощью USB-осциллографа VM8020. Для облучения образцов использовали белый полупроводниковый светодиод, интенсивность излучения которого (I) варьировали в диапазоне 1–15–50 Вт/м². Облучение ФПК излучением соответствующего светодиода осуществлялось в активную область зонда со стороны стеклянной подложки и прозрачного ITO–электрода [8]. Все измерения были проведены при комнатной температуре 20°C.

Результаты экспериментов и их обсуждение

В видимой области спектра пленки синтезированных олигомеров прозрачны и не проявляют фотовольтаических свойств. Поглощение света в видимой области окрашенными образцами олигомерных ФПК, сенсibilизированными СВПЗ обусловлено электронными переходами в молекулах сенсibilизатора – ГДТЕНФ. На рис. 1 представлены нормированные спектры оптического поглощения соответствующих образцов олигомерных ФПК.

Все образцы полученных олигомерных ФПК, сенсibilизированных СВПЗ, проявляют фотовольтаический эффект при облучении в область длинноволнового поглощения СВПЗ. На рис. 2 в качестве примера представлен график временной зависимости величины фотовольтаического отклика V_{PH} после включения и выключения света в образце со свободной поверхностью ФПК на основе о-диГК+3 мас.% ГДТЕНФ.

Из рис. 2 видно, что кинетические кривые $V_{\text{PH}}(t)$ после включения света характеризуются

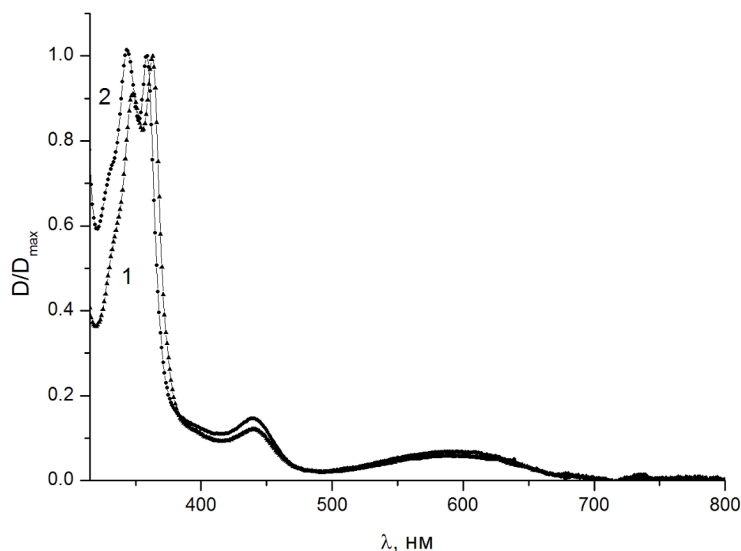


Рис. 1. Нормированные спектры оптического поглощения пленок олигомерных ФПК на основе о-триВгГК+3 мас.% ГДТЕНФ (1), о-диГГК+3 мас.% ГДТЕНФ (2)

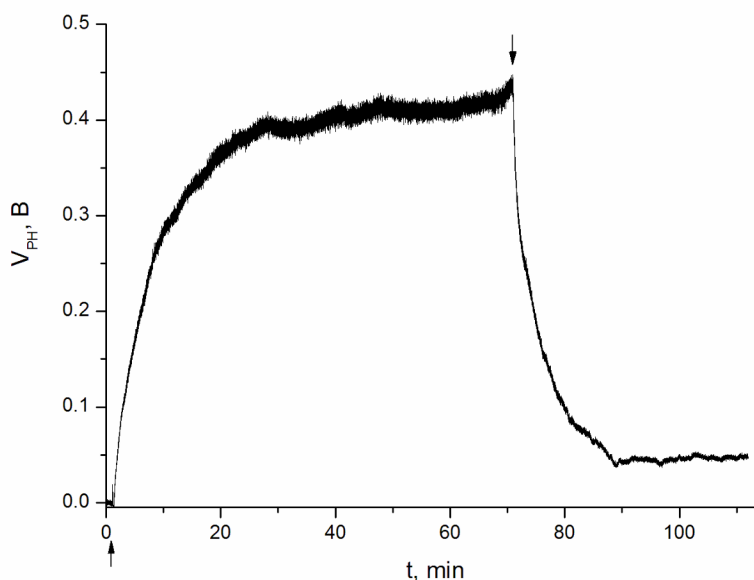


Рис. 2. График временной зависимости $V_{PH}(t)$ в образцах со свободной поверхностью ФПК на основе о-диГГК+3 мас.% ГДТЕНФ при их облучении светом белого светодиода ($I=50 \text{ Вт/м}^2$) со стороны прозрачного ИТО-электрода. Моменты включения и выключения света облучения показаны вертикальными стрелками

достаточно большими характерными постоянными времени нарастания и квазистационарная величина отклика V_{PHmax} достигается за время порядка 70 мин. Видно, что соответствующие кривые нарастания фотовольтаического сигнала и его темновой релаксации содержат быструю и медленную составляющие, не симметричны, и темновой спад сигнала, по крайней мере, в своей «медленной» компоненте происходит заметно дольше, чем фотоиндуцированный рост фотовольтаического отклика. Максимальная

величина V_{PH} поверхности ФПК в образцах при облучении светом белого светодиода (при $I=60 \text{ Вт/м}^2$) составляет около 450 мВ для иодсодержащих ФПК и порядка ~300 мВ для ФПК на основе о-триВгГК, при этом свободная поверхность ППК имеет положительный знак поверхностного заряда.

Для выяснения причин появления фотовольтаического эффекта и его особенностей в исследуемых ППК воспользуемся модельными представлениями о фотогенерации, транспорте

и рекомбинации носителей заряда в аморфных органических материалах [1,2,9,10]. После возбуждения светом СВПЗ в результате внутреннего фотоэффекта в ФПК могут образовываться электронно-дырочные пары (ЭДП), в результате диссоциации которых появляются свободные неравновесные носители заряда. В результате диффузии или под воздействием внешнего электрического поля эти носители заряда могут двигаться, обеспечивая таким образом фотопроводимость ФПК. С диссоциацией ЭДП могут конкурировать рекомбинация фотогенерированных носителей заряда и захват фотогенерированных носителей на энергетические ловушки [1,2].

В наших экспериментах образцы со свободной поверхностью ФПК исследованы в условиях практически нулевых внутренних электрических полей в образце пленочного композита. Поэтому появление положительных электрических зарядов на свободной поверхности ФПК при их облучении светом, вероятно, связано с диффузией фотогенерированных неравновесных носителей заряда в направлении от облучаемого контакта ИТО к свободной поверхности ФПК. Таким образом, можно предположить, что обнаруженный фотовольтаический эффект имеет фотодиффузионную природу [10–12]. Диффузия носителей заряда может быть вызвана возникновением градиента концентрации подвижных носителей заряда, которых больше вблизи облучаемого электрода (в нашем случае ИТО). Такой диффузионный механизм возникновения фотовольтаического эффекта (эффект Дембера) характерен для фотополупроводниковых материалов, в которых образующиеся при облучении разноименные носители заряда (электроны и дырки) имеют различающиеся подвижности [10–12]. В этом случае фото-ЭДС возникает вследствие градиента концентрации избыточных носителей заряда, который появляется из-за неоднородного поглощения света в сильнопоглощающих полупроводниковых пленках. В исследованных ФПК в результате диссоциации фотогенерированных при облучении ЭДП, концентрация которых максимальна вблизи контакта ИТО, электроны или дырки диффундируют в область пленки ФПК с меньшей концентрацией ЭДП. Последнее приводит в случае исследованных пленочных композиций к появлению положительного потенциала на свободной поверхности ФПК (рис. 2). Как показывает опыт, в большинстве случаев знак фотопотенциала V_{PH} менее освещенной свободной поверх-

ности ФПК (по отношению к потенциалу облучаемой поверхности образца) соответствует знаку наиболее подвижных носителей заряда в ФПК [11,12]. Последнее означает, что в исследованных нами образцах олигомерных ФПК с добавками СВПЗ более подвижными являются положительно заряженные носители – дырки, то есть полученные в работе ФПК характеризуются дырочным типом проводимости. Нельзя исключать, однако, также участие других механизмов формирования фотоотклика, например барьерного [3,10,11].

Довольно медленный характер кинетики обнаруженного фотовольтаического отклика $V_{PH}(t)$ может быть связан с невысокой подвижностью носителей заряда в исследованных ФПК в условиях эксперимента, а также с захватом фотогенерированных носителей на глубокие энергетические ловушки той или иной природы, присутствующие в ФПК. На последнее указывает несимметричный характер кинетики $V_{PH}(t)$ после включения и выключения света [9,11,13], а именно: наличие практически нерелаксирующей в масштабе времени эксперимента остаточной величины V_{PH} на кривой темновой релаксации фотовольтаического отклика в исследованных композитах (рис. 2). Так как исследуемые ФПК характеризуются дырочным типом проводимости, то можно считать, что замедленный характер кинетики фотовольтаического отклика в образцах со свободной поверхностью ФПК определяется захватом неравновесных дырок. Отметим также, что замедленная кинетика нарастания и, особенно, релаксации фотоотклика V_{PH} означает фактически наличие долговременной памяти на предварительное облучение у таких ФПК.

Вследствие значительных времен нарастания и особенно релаксации фотовольтаического отклика, связанных с малой подвижностью и существенной ролью процессов захвата фотогенерированных носителей заряда в композите, и проявляющихся в появлении долговременной памяти на предварительное облучение пленки, полученные в работе окрашенные ФПК не могут быть использованы при разработке новых фотовольтаических сред, однако возможно их использование в качестве регистрирующих сред для оптической записи информации, в частности, при создании оптических ячеек памяти.

Заключение

Синтезированы карбазолилсодержащие олигомеры, содержащие тяжелые атомы галогена – брома или иода в составе карбазолильного

ядра. На основе полученных олигомеров с использованием СВПЗ – ГДТЕНФ в качестве сенсификатора фотопроводимости созданы новые фоточувствительные олигомерные ФПК и исследованы их спектральные оптические и фотозлектрические свойства. Установлено, что полученные олигомерные ФПК проявляют фотовольтаический эффект при облучении светом из области поглощения СВПЗ.

Вследствие значительных величин времен нарастания и особенно релаксации фотовольтаического отклика, связанных с малой подвижностью и существенной ролью процессов захвата фотогенерированных носителей заряда в композите, что проявляется в появлении долговременной памяти на предварительное облучение пленки, полученные в работе ФПК на основе синтезированных олигомеров могут быть использованы в качестве регистрирующих сред для оптической записи информации, в частности, при создании оптических ячеек памяти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. – К.: Наукова думка, 2005. – 296 с.
2. Allen N.S. Photochemistry and photophysics of polymeric materials. – Hoboken: Wiley, 2010. – 712 p.
3. Mertens K. Photovoltaics. Fundamentals, technology and practice. – Wiley, 2014. – 294 p.
4. Загданская Н.Е., Федорова Л.Н. Полимерные фотополупроводники на основе галоидпроизводных 9-винилкарбазола // Вестник КГУ. Химия. – 1982. – Т.23. – С.34-38.
5. Mokrynskaya E.V., Getmanchuk Yu.P. New photosensitive oligomers with bromnaphthyl substituents. Plasticization // *Funct. Mater.* – 2001. – Vol.7. – No. 3. – P.571-573.
6. Synthesis and spectral investigation of alkyl methacrylates with halogenated carbazolyl pendant groups for photonics applications / Bogdal D., Yashchuk V., Pielichowski J., Ogul'chansky T., Warzala M., Kudrya V. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2002. – Vol.84. – No. 9. – P.1650-1656.
7. Blythe T., Bloor D. Electrical properties of polymers. – Cambridge: CUP, 2008. – 496 p.
8. Studzinsky S.L. Photoelectric properties of photoconducting composites based on non-photoconducting polymers doped by triarylmethane and xanthene dyes // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2014. – Vol.589. – P.183-194.
9. Brutting W. Physics of organic semiconductors. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. – 657 p.
10. Набиев Г.А. Определение механизмов генерации фотонапряжения в полупроводниковых пленках с помощью спектральных зависимостей коэффициента поглощения и фотонапряжения // *Физика и техника полупроводников.* – 2009. Т.43. – № 7. – С.924-925.
11. Рыбкин С.М. Фотозлектрические явления в полупроводниках. – М.: Физматгиз, 1963. – 496 с.
12. Gurevich Yu.G., Meriuts A.V. Dember effect: problems and solutions // *Phys. Lett. A.* – 2013. – Vol.377. – No. 38. – P.2673-2675.
13. Pope M., Swenberg C.E. Electronic processes in organic crystals and polymers. – Oxford: Oxford University Press, 1999. – 1350 p.

Поступила в редакцию 06.02.2019

ФОТОВОЛЬТАІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОТОЧУТЛИВИХ ОЛІГОМЕРНИХ ПЛІВКОВИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ГАЛОЇДПРОХІДНИХ КАРБАЗОЛУ

Давиденко М.О., Мокринська О.В., Студзинський С.Л., Кравченко В.В.

Методами катіонної полімеризації одержані бром- і йодвмісні карбазолільні олігомерні фотонапівпровідники. Одержані сполуки охарактеризовані методом ^1H ЯМР спектроскопії. Досліджено оптичні спектральні і фотовольтаїчні характеристики фотопровідних плівкових композицій на основі синтезованих олігомерів, сенсифікованих сполукою з внутрішньомолекулярним перенесенням заряду. Показано, що досліджені фотопровідні плівкові композиції проявляють фотовольтаїчний ефект при опроміненні світлом з діапазону поглинання сполуки з внутрішньомолекулярним перенесенням заряду. Обговорено механізм і особливості фотовольтаїчного ефекту в досліджених плівкових композиціях. Зроблено висновок, що одержані олігомерні фотопровідні плівкові композиції можуть бути використані для створення реєструючих середовищ для оптичного запису інформації, зокрема, оптичних елементів пам'яті.

Ключові слова: бром- і йодвмісні карбазолільні групи, фотопровідні олігомери, фотовольтаїчний ефект, реєструючі середовища, оптичний запис інформації.

PHOTOVOLTAIC PROPERTIES OF PHOTSENSITIVE OLIGOMERIC FILM COMPOSITIONS BASED ON HALOGENATED DERIVATIVES OF CARBAZOLE

N.A. Davidenko ^a, E.V. Mokrynskaya ^{a,*}, S.L. Studzinsky ^a, V.V. Kravchenko ^b

^a Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

^b L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, Kyiv, Ukraine

* e-mail: mokrynskaya@ukr.net

The oligomeric photoconductors with brominated and iodinated carbazolyl-containing groups were synthesized by cationic polymerization methods. The structures of the prepared compounds were characterized by ¹H NMR spectroscopy method. The optical spectral and photovoltaic characteristics of the photoconductive film compositions based on the synthesized oligomers doped with intramolecular charge-transfer compound-sensitizer were investigated. It was shown that the studied composite films exhibit photovoltaic effect under illumination by light from the absorption region of intramolecular charge-transfer compound-sensitizer. The possible mechanisms and features of the photovoltaic effect in the investigated film composites were discussed. It was concluded that the synthesized oligomeric photoconductive film compositions can be used for the development of optical information recording media, in particular, in optical memory cells.

Keywords: brom- and iodine- containing carbazolyl groups; photoconductive oligomer; photovoltaic effect; recording medium; optical data storage.

REFERENCES

1. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Kuvshinsky N.G., *Fotonika molekuliarnykh poluprovodnikovykh kompozitov na osnove organicheskikh krasitelei* [Photonics of molecular semiconductor composites based on organic dyes]. Naukova Dumka, Kyiv, 2005. 296 p. (in Russian).
2. Allen N.S., *Photochemistry and photophysics of polymeric materials*. Wiley, Hoboken, 2010. 712 p.
3. Mertens K., *Photovoltaics. Fundamentals, Technology and Practice*. Wiley, UK, 2014. 294 p.
4. Zagdanskaya N.E., Phedorova L.N. Polimernye fotopoluprovodniki na osnove galoidproizvodnykh 9-vinilkarbazola [Polymeric photoconductors based on halogenated derivatives of 9-vinylcarbazole]. *Vestnik KGU, Khimiya*, 1982, no. 23, pp. 34-38. (in Russian).
5. Mokrynskaya E.V., Getmanchuk Yu.P. New photosensitive oligomers with bromnaphthyl substituents. Plasticization. *Functional Materials*, 2001, vol. 7, pp. 571-573.
6. Bogdal D., Yashchuk V., Pielichowski J., Ogul'chansky T., Warzala M., Kudrya V. Synthesis and spectral investigation of alkyl methacrylates with halogenated carbazolyl pendant groups for photonics applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, vol. 84, pp. 1650-1656.
7. Blythe T., Bloor D., *Electrical properties of polymers*. CUP, Cambridge, UK, 2008. 496 p.
8. 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, vol. 589, pp. 183-194.
9. Brutting W., *Physics of organic semiconductors*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012. 657 p.
10. Nabyev G.A. Determination of mechanisms of photovoltage generation in semiconductor films using spectral dependences of absorption coefficient and photovoltage. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 2009, vol. 43, no. 7, pp. 892-893.
11. Rivkin S.M., *Fotoelektricheskie yavleniya v poluprovodnikakh* [Photoelectric phenomena in semiconductors]. Phizmatgiz Publishers, Moscow, 1963. 496 p. (in Russian).
12. Gurevich Yu.G., Meriuts A.V. Dember effect: problems and solutions. *Physics Letters A*, 2013, vol. 377, pp. 2673-2675.
13. Pope M., Swenberg C.E., *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford University Press, Oxford, 1999. 1350 p.