

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЁВ С КРАСИТЕЛЯМИ

П.А. Кондратенко*, С.Ю. Лопаткин, Ю.М. Лопаткин, Т.Н. Сакун*

Сумский государственный университет

ул. Р.-Корсакова, 2, г. Сумы, 40007

**Национальный авиационный университет,*

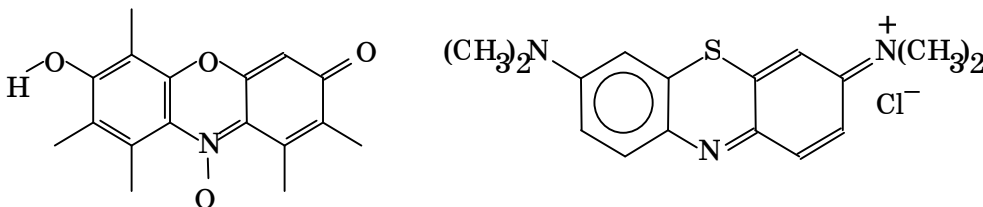
просп. Космонавта Комарова, 1, г. Киев, 03058

e-mail: pkondrat@zeos.net

В работе проведены исследования фотоэлектрических (фотопроводимости и фотоЭДС) свойств полимерных слоев в зависимости от концентрации красителей (резазурина и метиленового голубого), спектрального состава возбуждающего света и его интенсивности. Поскольку для использованных красителей характерно кислотно-основное равновесие, в слои дополнительно вводилась щелочная добавка (KOH). Исследования показали, что проводимость полимерных слоев обусловлена подвижностью дырок и ионов. Определены равновесные концентрации носителей заряда и их подвижности при комнатной температуре. Показано, что освещение образца светом с $\lambda > 500$ нм (светофильтр ЖС-18) приводит к возникновению фототока, величина которого пропорциональна квадрату интенсивности света. При облучении УФ-светом (светофильтр УФС-1) регистрируется линейная зависимость между фототоком и интенсивностью света. Показано, что релаксация молекулы красителя из высоковозбужденного состояния в нижнее возбужденное состояние проходит через промежуточные состояния, ответственные за фотодиссоциацию молекулы или за перенос заряда между молекулой красителя и полимерной матрицей. Результаты работы могут быть использованы при разработке регистрирующих устройств.

Развитие научной фотографии стимулировало проведение исследований физических и фотохимических процессов в светочувствительных слоях, которые состоят из связующего полимера и светочувствительной компоненты. Для выяснения природы первичных процессов в таких слоях, а также для решения проблемы, связанной с релаксацией высоковозбуждённых состояний молекул, появилась необходимость исследования фотоэлектрических свойств твёрдых растворов молекул красителей.

В работе исследовались фотоэлектрические свойства одного из представителей класса оксазиновых красителей, производного феноксазина – резазурина ($C_{12}O_4NH_7$), а также тетраметилтиазина (из группы тиазиновых красителей), или метиленового голубого:



в зависимости от условий среды (различные типы жидких и твёрдых растворителей, изменение кислотности и т.п.).

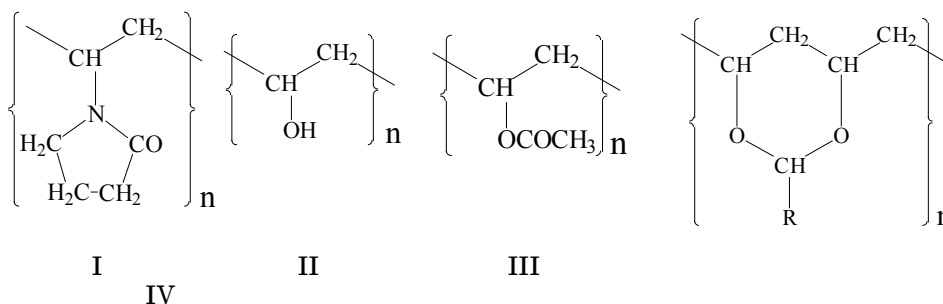
ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Резазурин по внешнему виду представляет собой мелкий кристаллический порошок тёмно-синего цвета. Молекулярный вес 229 г/моль.

Метиленовый голубой (MG^{+}), или тетраметилтиазин, представляет собой кристаллический порошок голубого цвета. При фотовозбуждении растворов MG^{+} способен восстанавливаться до лейкоформы MGN .

Краситель вводили в полимерный слой, полученный высушиванием 5% раствора полимера и определённой концентрации красителя в смеси этанол-ацетон (1:1) на кварцевых подложках при комнатной температуре на протяжении 10 мин, а потом при 353 К на протяжении 30 мин. Толщина плёнок 5–7 мкм.

В качестве полимеров, служащих для получения слоёв со светочувствительными веществами (резазурином и метиленовым голубым), использованы полимеры с аморфной структурой различной химической природы: поливинилпирролидон (I), поливиниловый спирт (II), поливинилацетат (III), поливинилэтилаль (IV).



При приготовлении слоёв с использованием поливинилового спирта (ПВС) в качестве растворителя использовалась вода бидистиллят. Для получения раствора ПВС вода нагревалась до 80°C.

Все четыре полимера являются карбоцепными полимерами с аморфной структурой и представляют собой в исходном состоянии белый порошок.

Причина выбора перечисленных полимеров заключается в том, что они широко применяются в промышленных масштабах, а твёрдые растворы в этих связующих позволяют детально исследовать спектроскопические свойства веществ в видимой и УФ-областях спектра.

Поливинилацетат (ПВА) – прозрачный бесцветный продукт, имеющий молекулярный вес в пределах 10000-50000 и плотность 1,19 г/см³. Его диэлектрическая проницаемость составляет $\epsilon = 3,06$ при 20°C, электрическая прочность при 30°C равна 1 кВ/мм². Служит исходным продуктом для получения поливинилового спирта.

ПВС – белый, твёрдый порошок. Плёнки из ПВС отличаются высокой поверхностной твёрдостью. Его плотность равна 1,293 г/см³.

Поливинилпирролидон (ПВП) – белый порошок, низкомолекулярный полимер, хорошо растворимый в воде, а высокомолекулярный – в органических растворителях. Его молекулярный вес в зависимости от партии находится в пределах 10000-200000.

Поливинилэтилаль (ПВЭ) – белый порошок, его плотность 1,35 г/см³, электрическая прочность составляет 27-35 кВ/мм², удельное объёмное сопротивление $8 \cdot 10^{16}$ Ом·см.

Вследствие различной химической природы полимеров резазурин, помещённый в их растворы, может менять свою форму и тем самым свои спектральные характеристики. Это происходит вследствие влияния

растворителя на положение динамического равновесия относительно обмена протоном между молекулой красителя и матрицей. Анализ таких изменений, несомненно, представляет интерес, а описание картины изменения спектральных свойств красителя было дано в [1].

Толщина слоя измерялась с помощью оптиметра ОМС-5 с точностью до ± 1 мкм.

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Установка для измерения фотоэлектрических свойств красителей в полимерных матрицах состояла из осветительной части, включающей ртутную лампу ДРШ-250 с набором светофильтров (ЖС-18, БС-8 и УФС-1), источника напряжения – батареи с напряжением 100 В, элементов грубой и плавной регулировки напряжения, цифрового вольтметра (ВК2-20) для измерения напряжения, которое подавалось на образец. В качестве измерителя тока служил вольтметр электрометрический ВК2-16, который может работать в режиме измерения слабых токов. Это позволяло получать кинетику нарастания и спада фототока для исследуемых образцов. С выхода вольтметра ВК2-16 сигнал поступал на вертикальный вход двухкоординатного самописца ЛКД4-003. Горизонтальный его канал разворачивался линейно во времени, в результате чего получалась временная зависимость измеряемых величин.

Образец в виде тонкой плёнки помещался между двумя прозрачными электродами (слои SnO_2 на кварцевой подложке) в измерительную ячейку, расположенную на входе электрометрического усилителя. При исследовании фотоЭДС между электродом и образцом помещался дополнительный слой из тефлона толщиной 2 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Была исследована фотопроводимость органических красителей в твёрдых полимерных матрицах при возбуждении прямоугольным импульсом света. Сначала образцы выдерживались под высоким постоянным напряжением (для большинства из них бралось $U = 80$ В) в течение некоторого времени, пока не устанавливался стационарный темновой ток. Затем через прозрачные электроды ячейки образец освещался светом от ртутной лампы, причём свет фокусировался таким образом, чтобы образец был равномерно освещённым. При этом на самописце фиксировалось появление фототока $i_{\text{ф}}$, который экспоненциально возрастал до некоторого постоянного значения $i_{\text{с}}$. Время установления стационарного фототока зависело от концентрации красителя, природы полимерной матрицы, а также от наличия щёлочи в слое и составляло от одной до нескольких минут.

После прекращения освещения ток примерно за тот же промежуток времени достигал своего исходного значения. Типичная кинетика нарастания и спада фототока для большинства образцов представлена на рис. 1а.

Несколько более сложный характер имела кинетика фотопроводимости для слоя ПВЭ с резазурином ($C = 10^{-3}$ моль/л) без щёлочи. Как видно из рис. 1б, фототок образца имеет две компоненты (быструю и медленную), которые, складываясь, дают такой сложный вид кривой. Быстрая компонента встречалась и у некоторых других образцов, причём у них она способствовала не увеличению, а резкому спаду фототока в первый момент после включения освещения. Эта компонента фототока быстро исчезает, а для некоторых образцов вообще не проявляется. Её быстрое исчезновение свидетельствует о том, что в объёме образца имеются ловушки,

захватывающие электроны и дырки, либо носители тока локализируются у поверхности образца, создавая двойной электрический слой.

Как видно из рис.1а, релаксационная кривая нарастания фототока имеет экспоненциальные участки. Чтобы получить из неё количественные сведения, было предположено, что нарастание фототока происходит по закону

$$i(t) = i_0 + i_s \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right), \text{ откуда } \tau = -\frac{t}{\ln \left[1 - \frac{i(t) - i_0}{i_s} \right]}.$$

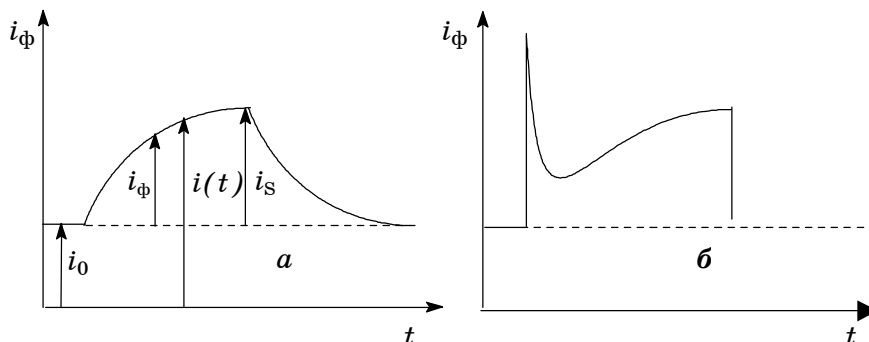


Рисунок 1 – Изменение фототока со временем для твердых растворов резазурина:

а) в полимерах ПВП, ПВА, ПВС; б) в ПВЭ ($C = 10^{-3}$, полимер без КОН)

Для определения времени жизни носителей τ целесообразно полученные результаты изобразить в координатах $\ln(1 - i_\phi/i_s) = f(t)$, где для кривой нарастания фототока $i_\phi = i(t) - i_0$ (рис.2).

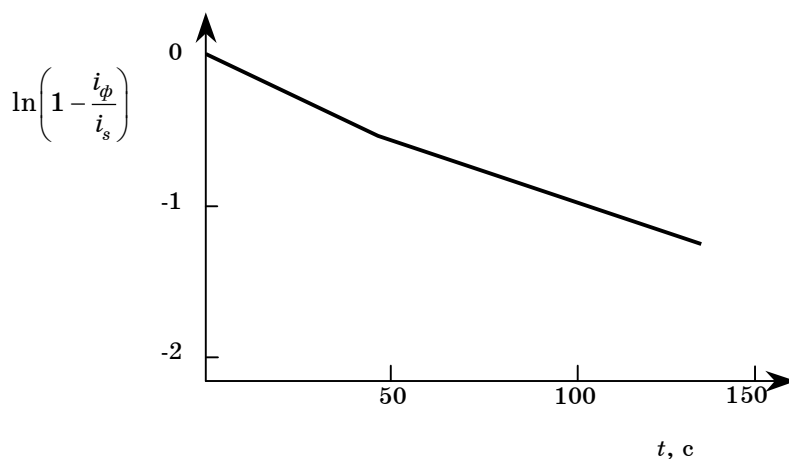


Рисунок 2 – Кинетика фототока для резазурина в ПВП ($C = 10^{-3}$ моль/л в

присутствии КОН) в координатах $t - \ln \left(1 - \frac{i_\phi}{i_s} \right)$

Найденные времена жизни τ в зависимости от концентрации резазурина в полимерной матрице и присутствия щёлочи приведены в табл.1.

Таблица 1 – Времена жизни τ (с) в зависимости от концентрации (С) резазурина в полимерной матрице и наличия щелочи КОН (свет без фильтра)

Полимер	τ , с			
	Чистый	$C = 10^{-3}$	$C = 10^{-3}$, КОН	$C = 10^{-4}$, КОН
ПВП	123	90	65	78
ПВЭ	42	42	70	95
ПВА	67	60	76	–

В данной работе на протяжении исследований двухквантовых процессов при обесцвечивании резазурина и метиленового голубого в твёрдых полимерных растворах [2,3] была снята люкс-амперная зависимость фототока от интенсивности облучения при освещении образца через светофильтр ЖС-18 ($\lambda > 500$ нм) (рис.3).

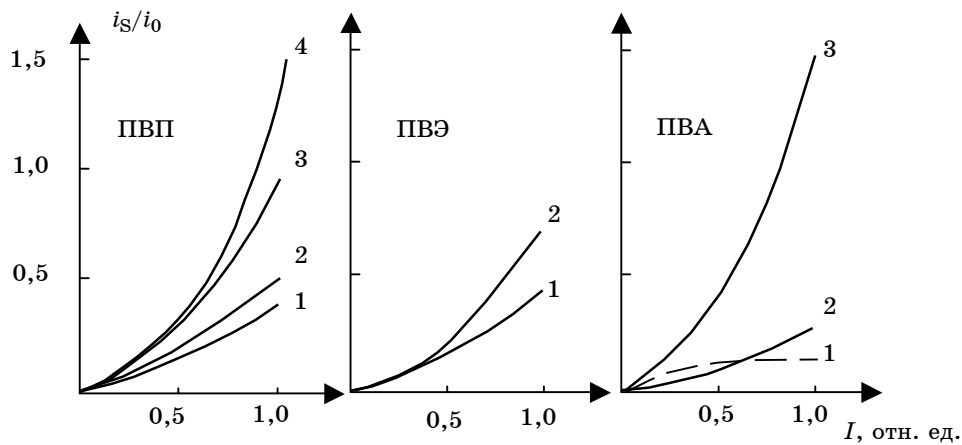


Рисунок 3 – Относительное изменение фототока в полимерах с различной концентрацией резазурина в зависимости от интенсивности облучения I:

ПВП (1 – $C = 0$; 2 – $C = 10^{-4}$, КОН; 3 – $C = 10^{-3}$; 4 – $C = 10^{-3}$, КОН);
 $n = i_c/i_0$: 3 (2), 3 (3), 4 (4);
 ПВЭ (1 – $C = 10^{-4}$, КОН; 2 – $C = 10^{-3}$, КОН); $n = i_c/i_0$: 2,5 (1), 4,2 (2);
 ПВА (1 – $C = 0$; 2 – $C = 10^{-3}$; 3 – $C = 10^{-3}$, КОН); $n = i_c/i_0$: 3 (3,7)

На основании полученных кинетических кривых фототока для всех полимеров с концентрацией резазурина $C = 10^{-3}$ моль/л было найдено отношение

$$\left(\frac{i_s}{i_0}\right)_{I=1} / \left(\frac{i_s}{i_0}\right)_{I=0,5} = 4,$$

где i_s – значение фототока при насыщении; i_0 – значение темнового тока при некотором постоянном напряжении.

Приведённое экспериментально полученное соотношение указывает на квадратичную (то есть нелинейную) зависимость между значениями фототока, достигаемыми при двух различных по интенсивности уровнях облучения. Такая картина является характерной при протекании двухквантовых процессов и подтверждает результаты, полученные при исследовании фотообесцвечивания красителей [2,3]. Отметим, что при облучении образца через светофильтр УФС-1 наблюдалась линейная зависимость фототока от интенсивности облучения.

С целью выяснения влияния концентрации красителя на фоточувствительность его полимерного раствора изучена зависимость $i_{\phi}/i_0 = f(t)$ для различных концентраций резазурина (рис.4).

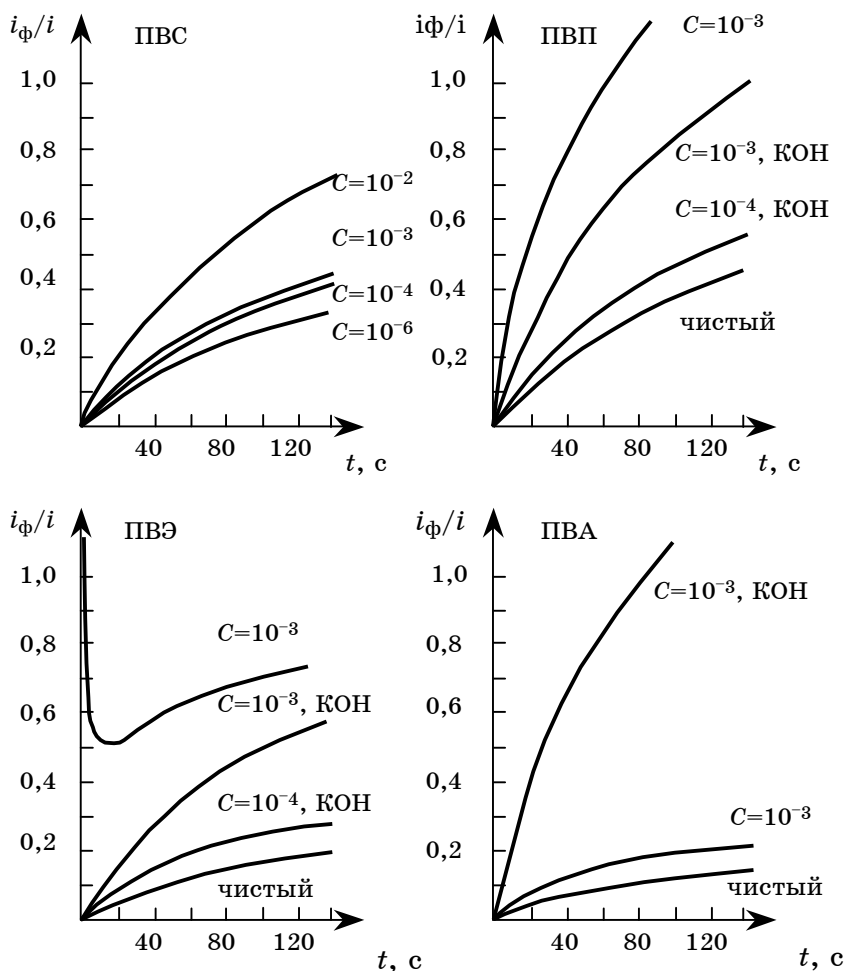


Рисунок 4 – Относительное изменение фототока для резазурина в различных полимерных матрицах

Оказалось, что в слое ПВС увеличение концентрации красителя усиливает относительное изменение фототока по отношению к темновому току i_0 . Аналогичная картина наблюдается и в матрицах ПВП и ПВА, причём введение щёлочи ещё более усиливает кинетику нарастания фототока. Однако добавление КОН к полимеру ПВЭ с концентрацией

резазурина $C = 10^{-3}$ моль/л понижает фоточувствительность слоя. Такая картина связана, очевидно, с тем, что в этом случае ионы щёлочи могут являться ловушками для образующихся при облучении носителей тока.

Для метиленового голубого отношение величины фототока при насыщении к темновому составляло около 20%, то есть фоточувствительность данного материала оказалась несколько хуже полимерных слоёв, содержащих резазурин.

В работе были также проведены измерения фотоЭДС исследуемых полимерных слоёв с различной концентрацией красителя, позволяющие определить знак носителей тока, возникающих (генерируемых) при облучении образца светом.

В настоящее время существует много обзоров литературных данных, в которых обсуждаются фотополупроводниковые свойства полимеров [4-9]. В этих работах рассмотрены механизмы проводимости чистых и легированных органическими примесями полимерных материалов. В частности, в работе [10] обсуждается фотопроводимость, обусловленная донорно-акцепторным взаимодействием структурных элементов полимерных цепей и растворённых молекул, включающих молекулу-донор электрона в возбуждённом состоянии, проводящих макромолекулярные звенья и молекулу-акцептор электрона. Такое взаимодействие обеспечивает электронную проводимость полимера. Если же возбуждение молекулы улучшает её акцепторные свойства, тогда следует ожидать дырочную проводимость материала.

В других случаях возможна ситуация, когда возбуждение молекулы мигрирует по объёму до встречи со структурным или химическим дефектом, на котором происходит образование свободной пары носителей фототока. Электрон захватывается положительно заряженными центрами, а свободные дырки мигрируют по системе макромолекул.

Наши экспериментальные результаты можно объяснить следующим образом. Освещение образца через светофильтр УФС-1 способствует переводу молекулы в высоковозбуждённое состояние. Это состояние молекулы можно получить путём поглощения двух квантов света (через светофильтр ЖС-18), соответствующих длинноволновой полосе поглощения красителя. При релаксации молекулы из высоковозбуждённого состояния с конечной вероятностью молекула может оказаться в диссоциативном состоянии (фотодиссоциация молекулы) или в состоянии с переносом заряда между молекулой красителя и полимерной матрицей.

Через прозрачные электроды ячейки одна из поверхностей образца освещалась прямоугольным импульсом света, и наблюдалось возникновение фотоЭДС. При освещении другой поверхности образца возникает ЭДС со знаком, противоположным предыдущему. Поскольку оптическая плотность слоёв довольно большая, генерация свободных носителей будет осуществляться в основном у освещаемого электрода. Таким образом, перенос заряда (электрона или дырки) приводит к появлению градиента концентрации носителей тока, направленного в сторону освещаемой поверхности. Вследствие диффузии происходит движение носителей тока в область их меньшей концентрации. То есть направление движения носителей тока совпадает с направлением распространения облучающего света. Зная при этом полярность приложенного к образцу напряжения, можно судить о знаке носителей тока. Данные, приведённые в табл.2, позволяют сделать вывод о том, что в исследуемых образцах присутствуют два механизма проводимости: ионный, обусловленный самой матрицей, и дырочный, присущий красителю. В кинетике ионный и дырочный механизмы проявляются соответственно как медленная и быстрая компонента кривой нарастания (спадания) фототока.

В таблицах 3 и 4 приведены данные о концентрации носителей тока в различных полимерных матрицах с резазурином и характеристики ПВС с различной концентрацией резазурина.

Таблица 2 – Подвижность носителей тока μ ($\times 10^{-13}$, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$) в зависимости от концентрации резазурина C в различных полимерных матрицах и присутствия щелочи КОН

Полимер	Чистый	$C = 10^{-3}$	$C = 10^{-3}$, КОН	$C = 10^{-4}$, КОН
ПВП	6,03	4,2	997	8,78
ПВЭ	2,86	19,05	13,5	9,96
ПВА	2,03	0,54	263	–

Таблица 3 – Концентрация носителей тока n (см^{-3}) в зависимости от концентрации резазурина C в различных полимерных матрицах и присутствия щелочи КОН

Полимер	Чистый	$C = 10^{-3}$	$C = 10^{-3}$, КОН	$C = 10^{-4}$, КОН
ПВП	$1,24 \cdot 10^{13}$	$1,06 \cdot 10^{15}$	$6,27 \cdot 10^{14}$	$1,92 \cdot 10^{15}$
ПВЭ	$7,03 \cdot 10^{11}$	$3,12 \cdot 10^{12}$	$4,49 \cdot 10^{14}$	$1,39 \cdot 10^{13}$
ПВА	$6,04 \cdot 10^{11}$	$4,34 \cdot 10^{12}$	$5,8 \cdot 10^{14}$	–

Таблица 4 – Физические характеристики слоёв в зависимости от концентрации резазурина C в ПВС

C , моль/л	τ , с	U , В	l , м	μ , $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	ρ , Ом·м	n , см^{-3}
10^{-2}	140	75	$22 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-10}$	$2,68 \cdot 10^{12}$	$5,07 \cdot 10^{13}$
10^{-3}	208	80	$25 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-10}$	$7,32 \cdot 10^{12}$	$2,25 \cdot 10^{13}$
10^{-4}	208	100	$50 \cdot 10^{-6}$	$12 \cdot 10^{-10}$	$4,7 \cdot 10^{12}$	$1,11 \cdot 10^{13}$

Таким образом, на основании результатов экспериментальных исследований, а также данных по фотообесцвечиванию красителей в полимерных матрицах сделан вывод, что:

- фотовозбуждение слоёв с красителями в области длинноволновой полосы поглощения обеспечивает наличие фотопроводимости только вследствие двухквантового возбуждения; при возбуждении в УФ-области спектра наблюдается линейный отклик фотопроводимости.

- в исследуемых образцах присутствуют два механизма проводимости: ионный, обусловленный самой матрицей, и дырочный, присущий красителю; в кинетике ионный механизм проявляется как медленная компонента кривой нарастания (спадания) фототока, а дырочная – как быстрая;

- в слоях ПВС, ПВП и ПАВ увеличение концентрации красителя усиливает относительное изменение фототока по отношению к темновому току i_0 , причём введение щёлочи ещё более усиливает кинетику нарастания фототока; добавление КОН к полимеру ПВЭ с концентрацией резазурина $C = 10^{-3}$ моль/л понижает фоточувствительность слоя, что связано с энергетической структурой системы “анионный краситель-матрица”;

- для метиленового голубого отношение величины фототока насыщения к темновому току составляло около 20%, то есть фоточувствительность данного материала оказалась существенно хуже фоточувствительности полимерных слоёв, содержащих резазурины.

Полученные результаты свидетельствуют, что между высоковозбужденным и нижним возбужденным состоянием красителей существует промежуточное состояние, ответственное за фотоперенос электрона между матрицей и молекулой красителя. При релаксации высоковозбужденной молекулы с большой вероятностью возбуждение захватывается состоянием с переносом заряда, что и обеспечивает фотопроводимость и фотоЭДС в исследованных образцах.

SUMMARY

PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF POLYMERIC FILMS WITH DYES

P.O.Kondratenko*, S.Yu.Lopatkin, Yu.M.Lopatkin, T.M.Sakun*

Sumy State University

2, R-Korsakova Str., 40007 Sumy Ukraine

**National Aviation University*

1, Cosmonaut Komarov Av., 03058, Kyiv, Ukraine

e-mail: pkondrat@zeos.net, pkondrat@unicyb.kiev.ua

The contribution of the two-quantum processes and the high-excited molecular states to the photo-electric properties of the polymeric solutions of dyes is shown. The received dependences testify that between the high-excited state and the lower excited state of dyes there is the intermediate one that is responsible for the phototransfer of an electron between the matrix and the dye molecule. At the relaxation of the high-excited molecule the excitation is captured by the charge transfer state with the high probability that provides photoconductivity and photo-EMF in the investigated samples.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М., Сакун Т.М. Спектроскопічні властивості резазурину в рідких і в твердих розчинах // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т.7, № 4. – С.695-700.
2. Кондратенко П.А., Максимюк В.А., Танцюра Л.Я. Двухквантовые процессы в метиленовом голубом в фототермопластической среде // Химическая физика. – 1983. – №7. – С.955-962.
3. Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М. Одно- та двоквантові процеси в твердих розчинах барвників // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т.5, №3. – С.474-480.
4. Юре Т.А., Рудая Л.И., Климова Н.В., Шаманин В.В. Органические материалы для фотовольтаических и светоизлучающих устройств // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т.37, Вып.7. – С. 835-843.
5. Sixl H., Schenk H., Yu N. Fldchenleuchtdioden aus Polymeren // Physikalische Bltetter. – 1998. – Vol.54, №3. – S. 225.
6. Shirakawa H. The discovery of polyacetylene film – the dawning of an era of conducting polymers // Current Applied Physics. – 2001. – Vol. 1, Issues 4-5. – P. 281-286.
7. Верницкая Т.В., Ефимов О.Н. Полипиррол как представитель класса проводящих полимеров (синтез, свойства, приложения) // Успехи химии. – 1997. – Т.66, № 5. – С. 489-511.
8. MacDiarmid A.G. "Synthetic metals": a novel role for organic polymers // Current Applied Physics. – 2001. – Vol. 1, Issues 4-5. – P. 269-279.
9. Heeger A.J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials // Current Applied Physics. – 2001. – Vol. 1, Issues 4-5. – P. 247-267.
10. Румянцев Б.М., Берендяев В.И., Василенко Н.А., Маленко С.В., Котов Б.В. Фотогенерация носителей заряда в слоях растворимых фотопроводящих полиамидов и их сенсбилизации красителями // Высокомолекулярные соединения. Сер.А. – 1997. – Т.39, №4. – С. 506-512.

Кондратенко П.А., профессор кафедры ТФ НАУ, г. Киев;

Лопаткин С.Ю., Военный институт ракетных войск и артиллерии СумГУ, г. Сумы;

Лопаткин Ю.М., доцент кафедры ЗЕФ СумГУ, г. Сумы;

Сакун Т.М., НАУ, г. Киев

Поступила в редакцию 10 апреля 2007 г.