

PACS numbers: 33.80.Rv; 73.50.Pz

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ СОЛЕЙ ДІАЗОНІУ В ТВЕРДИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТРИЦЯХ

П.О. Кондратенко¹, Ю.М. Лопаткін², Т.М. Сакун¹

Національний авіаційний університет,
пр. Космонавта Комарова, 1, 03680, Київ, Україна
E-mail: pkondrat@ukr.net

Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, 40007, Суми, Україна
E-mail: yu.lopatkin@meta.ua

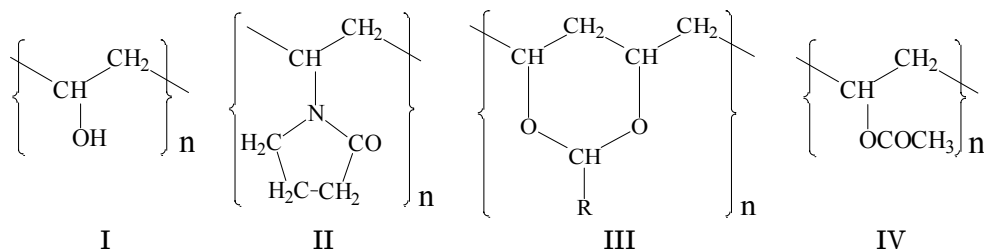
Комплекс експериментальних і теоретичних досліджень електрофізичних властивостей твердих розчинів солей діазонію (тетрафлуороборати парадіетиламінофенілдіазонію (ДЕАФД) та параметоксифенілдіазонію (МФД)) у полімерних матрицях (полівініловий спирт, полівінілпіролідон, полівінілетилаль і полівінілацетат) дозволив показати, що при збудженні солі діазонію (СД) у матриці генерується фотострум, зумовлений дірками. Знайдені середні величини рухливостей дірок у матриці залежно від концентрації СД. Розрахована енергетична будова СД і полімерних матриць, яка пояснює відмінність в процесах генерації носіїв струму за участю ДЕАФД і МФД. Показано, що, крім діркової провідності, в полімерних шарах присутня іонна провідність.

Ключові слова: ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ФОТОГЕНЕРАЦІЯ, ЕНЕРГЕТИЧНА БУДОВА, СОЛІ ДІАЗОНІУ, ПОЛІМЕРНІ РОЗЧИНИ.

(Одержано 27.06.2009, у відредагованій формі – 11.07.2009)

1. ВСТУП

Розвиток фізичних методів реєстрації інформації стимулював проведення дослідження фізичних та фотохімічних процесів у світлочутливих шарах, які містять зв'язуючий полімер і світлочутливу компоненту. Для з'ясування природи первинних процесів у таких шарах виникла необхідність дослідження їх фотоелектричних властивостей. Проте стало зрозумілим, що більшість світлочутливих компонент спроможні забезпечувати проходження реакції фотоперенесення електрона як зі світлочутливої компоненти на матрицю, так і навпаки. І лише солі діазонію (СД) (світлочутливі компоненти діазотипних матеріалів[1, 2]) забезпечують лише односторонній процес – від матриці на катіон діазонію [3-5]. Тому в даній роботі ми опишемо фотоелектричні властивості системи полімер – СД. Як зв'язуючий полімер у роботі досліджувались полівініловий спирт (ПВС) (I), полівінілпіролідон (ПВП) (II), полівінілетилаль (ПВЕ) (III) і полівінілацетат (ПВА) (IV).



Діазокомпонентами служили тетрафлуороборати парадіетиламінофенілдіазонію (ДЕАФД) та параметоксифенілдіазонію (МФД). Їх уводили в полімерний шар, отриманий шляхом висушування 5% розчину полімеру та певної концентрації СД у суміші етанол : ацетон (1:1) на кварцових підкладках при кімнатній температурі впродовж 10 хв, а потім при 353 К впродовж 30 хв. Товщина шарів становила 5-7 мкм.

При приготуванні шарів з ПВС розчинником була вода-бідистилят. Для одержання розчину ПВС вода підігрівалась до 80 °С.

2. МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ І ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Установка для вимірювання фотоелектричних властивостей складалась з освітлювальної частини (ртутна лампа ДРШ-250 з набором світло-фільтрів: ЖС-18, БС-8, УФС-1), джерела живлення (батарея з напругою 100 В), елементів регулювання напруги, вимірювача напруги (цифрового вольтметра ВК2-20) та електрометричного підсилювача ВК2-16. З виходу підсилювача ВК2-16 сигнал надходив на вертикальний вхід двокоординатного самописця ЛКД4-003. Горизонтальний його канал розгортався лінійно з часом.

Зразок у вигляді тонкої плівки вміщувався між двома прозорими електродами (шари SnO₂ на кварцовій підкладці) у вимірювальну комірку, розміщену на вході електрометричного підсилювача. При дослідженні фотоелектрорушійної сили (фото-ЕРС) між електродами і зразком вміщувався додатковий шар з тефлону товщиною 2 мкм.

Варто нагадати, що при виготовленні полімерних шарів з розчину на горизонтальній кварцовій поверхні вони виявляються неоднорідними за товщиною: біля підкладки шари щільніші, а на вільній поверхні розпушені [16]. Тому ми зможемо знаходити лише усереднені параметри, що характеризують фотопровідність полімерних шарів.

Для теоретичного опису експериментальних досліджень використовувались методи формальної кінетики фотопроцесів у шарах, а також квантово-хімічні методи досліджень (метод молекулярної динаміки ММ+, в основі якого лежить метод ММ2 [6], а також напівемпіричні методи MNDO/d та AM1 [7, 8]).

3. КВАНТОВО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для з'ясування механізму перенесення електрона в системі матриця-СД ми провели розрахунки енергії в такій системі без перенесення електрона, з перенесенням від матриці на СД і навпаки, розрахунки енергетичної структури СД у недисоційованому та дисоційованому станах, спектра збудження фотоперенесення електрона, а також можливості темного перенесення електрона в системі матриця - фотопродукт, утвореного при дисоціації катіона діазонію. Результати розрахунків зведені в табл. 1 і 2.

Таблиця 1 - Потенціали іонізації (I_G) та енергії спорідненості (E_A) до електрона молекул матриці та СД (у дужках – у збудженому стані)

Молекула	I_G eВ	E_A eВ
ПВЕ	10,44	-3,03
ПВП	8,72	-3,54
ПВА	10,93	-0,61
ПВС	10,67	-2,59
МФД·BF ₄	10,48	3,15
ДЕАФД·BF ₄	9,30	2,88
МФД	12,97	6,65 (10,61)
ДЕАФД	12,04	6,26 (9,52)

Таблиця 2 - Енергія, необхідна для перенесення електрона від матриці (М) на СД і від СД на матрицю

ПЗ на СД	ПЗ на М	умова	E_{opt}	
7,30	13,51	kk		ПВЕ + МФД·BF ₄
4,19	10,85	opt	3,11	
7,55	12,32	kk		ПВЕ + ДЕАФД·BF ₄
4,43	9,81	opt	3,12	
5,73	13,99	kk		ПВП + МФД·BF ₄
3,97	10,22	opt	1,76	
5,32	12,84	kk		ПВП + ДЕАФД·BF ₄
4,24	9,22	opt	1,77	
7,78	11,09	kk		ПВА + МФД·BF ₄
4,35	9,95	opt	3,44	
8,04	9,91	kk		ПВА + ДЕАФД·BF ₄
4,60	8,92	opt	3,45	

Примітка. kk –перенесення електрона без зміни геометрії молекул (Крамерс-Кроніг), opt – після оптимізації геометрії

Наведені в табл.2 дані щодо енергії, необхідної для перенесення заряду (ПЗ), не враховують кулонівської взаємодії між зарядами після процесу ПЗ. Після ПЗ геометрична структура системи виявляється неоптимізованою. Оптимізація суттєво знижує енергію системи. Слід зазначити, що це зниження перевищує енергію кулонівської взаємодії між зарядами після ПЗ. Отже, геометрична оптимізація молекулярної системи сприятиме віддаленню дірки і появі фотоструму чи фото-ЕРС. Як наслідок, ми будемо спостерігати в матриці діркову фотопровідність. Положення довгохвильової смуги поглинання МФД – 3,96 еВ, а ДЕАФД – 3,26 еВ. Згідно з даними табл. 2 у ПВЕ буде генерація при $E > 4,19$ еВ (МФД) та $E > 4,43$ еВ (ДЕАФД). Аналогічно в ПВА – 4,35 і 4,60 еВ, в ПВП – 3,96 і 4,20 еВ.

Таким чином, використання МФД забезпечить в ПВП фотопровідність при збудженні в довгохвильову смугу поглинання. В інших полімерах чи при використанні ДЕАФД необхідне збудження у вищі стани.

Фотоліз СД приводить до утворення арильного катіона. Важливо знати, чи процеси за участю цих катіонів можуть спричинювати явище фотопровідності. Тому ми порахували енергетичний баланс для різних перетворень арильного катіона. Виявилось, що метоксифенільні катіони можуть в темнових умовах захопити електрон з матриці, що спричинить діркову провідність. У той самий час діетиламінофенільні катіони не можуть захоплювати електрони (величина бар'єра в межах 1,2 ÷ 1,6 еВ). Розрахунок показав, що обидва типи арильних катіонів можуть перетягувати атом водню з макромолекули. Крім того, обидва арильні катіони легко вступають в реакцію з аніоном BF₄⁻, у результаті чого утворюються дві нейтральні молекули. Отже, ця реакція не впливає на фотопровідність. Проте з'ясувалось, що в присутності водяної пари можливо утворення фенолів і кислоти H⁺BF₄⁻, яка в присутності водяної пари (H₂O + H⁺BF₄⁻ → H₃O⁺ + BF₄⁻) може впливати на повільну компоненту фотопровідності.

4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

На рис. 1 зображена кінетика фотоструму при вмиканні та вимиканні збудження для різних концентрацій досліджуваних СД у матриці ПВС. З рисунка бачимо, що через певний час τ наростання струму припиняється. Отже, можна припустити, що всі носії досягли протилежного електрода і встановилась динамічна рівновага.

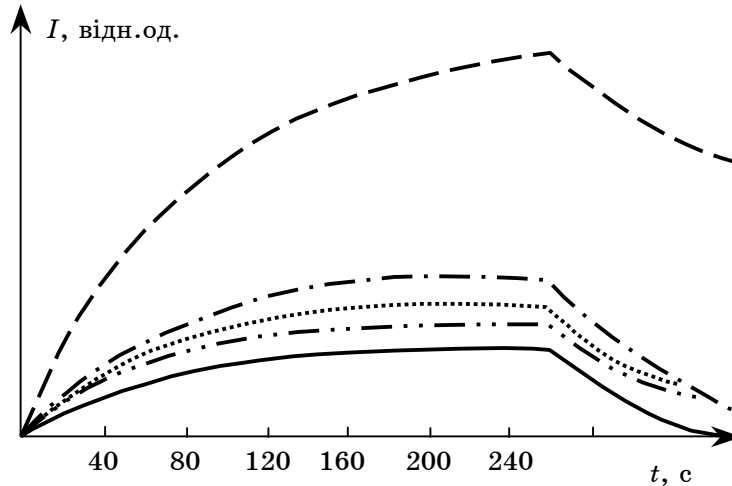


Рис. 1 - Кінетика фотоструму при вмиканні та вимиканні збудження для різних концентрацій досліджуваних СД у матриці ПВС: чистий ПВС (—); ДЕАФД, 10^{-3} М (- · - ·); МФД, 10^{-3} М (·····); ДЕАФД, 10^{-2} М (- - -); МФД, 10^{-2} М (- - -)

Використовуючи дані щодо фотопровідності полімерних шарів, ми розрахували середні величини концентрації генерованих освітленням носіїв струму n від концентрації молекул СД (рис. 2).

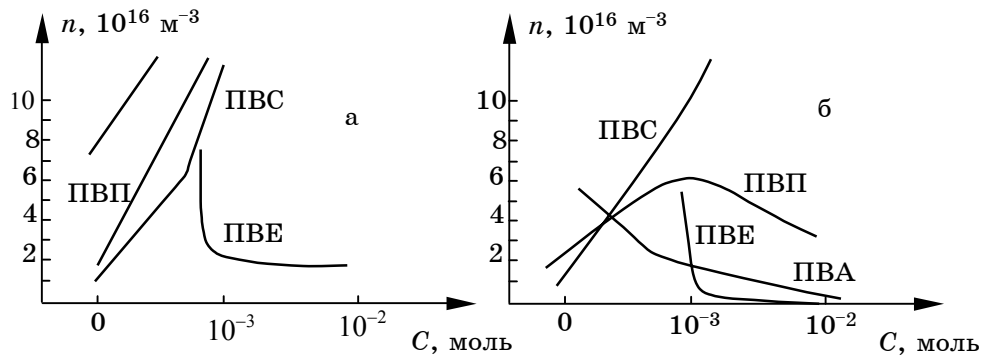


Рис. 2 - Залежність концентрації носіїв струму від концентрації СД у шарах: ДЕАФД(а); МФД (б)

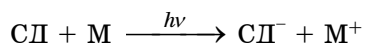
Ці величини показують, що введення СД у ПВС і ПВП збільшує, а в ПВЕ – зменшує концентрацію n . Що стосується матриці ПВА, то її

реакція на введення МФД та ДЕАФД діаметрально протилежна: ДЕАФД збільшує величину n , а МФД зменшує її.

Причиною цього можуть бути дефекти чи неконтрольовані домішки, які й забезпечують відповідну електропровідність. При додаванні ж малих концентрацій СД можливе усунення дефектів і, як наслідок, зменшення фотоструму. Також бачимо, що концентрація фотогенерованих носіїв струму для шарів з МФД більша, ніж для шарів з ДЕАФД у всіх полімерних матрицях, за винятком ПВА. Така картина можлива, якщо порівняти енергетичну будову СД (табл. 1) і полімерних матриць, що використовувались в експерименті.

Зі спектрів ЕПР при низьких температурах (77 К) [13] і з результатів фотохімічних досліджень при кімнатній температурі [3, 14] відомо, що квантовий вихід фотоперенесення електрона на МФД більший, ніж на ДЕАФД, тобто його енергетичні рівні лежать нижче, ніж у ДЕАФД. Отже, електрону набагато легше від матриці перейти на МФД, ніж на ДЕАФД. Цей висновок підтверджують і результати квантово-хімічних розрахунків, наведені в табл. 1.

Наявність фотоперенесення електрона в системі СД-матриця згідно з реакцією



можна визначити, оцінивши тепловий ефект реакції $Q = I_M - E_A^{CD} - h\nu - E_C$. Якщо ця величина менша нуля, то реакція перенесення електрона проходить екзотермічно. В іншому випадку вона ендотермічна. Оскільки в полімерній матриці сіль діазонію не дисоційована на іони, енергія спорідненості СД до електрона зменшена більш ніж на 3 еВ. Підставляючи дані табл.1 в формулу для обчислення величини Q , знаходимо, що ДЕАФД·BF₄⁻ в нижньому збудженому стані може перехопити електрон лише від ПВП ($Q = -0,1$ еВ). Для інших матриць ця величина перевищує 1 еВ. Отже, перенесення електрона можливе лише при збудженні у вищі енергетичні стани або від домішок у полімерній матриці. У випадку ж МФД·BF₄⁻ перенесення електрона можливе з усіх матриць на СД. При цьому величина Q становить 1,05 еВ в ПВП і не перевищує 0,3 еВ в інших матрицях (теплова енергія і електричне поле спроможні подолати такі бар'єри).

Отже, найбільший енергетичний бар'єр існує між нижнім вільним енергетичним станом збудженого катіона ДЕАФД та верхнім зайнятим станом матриць ПВС і ПВА. Величина фотоструму в цих випадках повинна бути найменшою, що й спостерігається на досліді. Проте інтегральне поглинання МФД менше, ніж ДЕАФД. Це спричинює той факт, що в ПВА з МФД величина фотоструму майже у два рази менша, ніж з ДЕАФД.

Фотострум можна поділити на первинний і вторинний [9, 10]. Первинний фотострум виникає завдяки руху носіїв, які звільняються безпосередньо при фотозбудженні у всьому освітлюваному об'ємі. У той самий час вторинний фотострум часто пов'язується зі зниженням потенціальних бар'єрів на поверхні або в іншому місці внаслідок дії первинного струму. У результаті такого зниження з'являється можливість переміщення додаткової кількості електронів, які безпосередньо світлом звільнені не були.

Дрейфова рухливість носіїв визначається зі співвідношення

$$\mu = \frac{d^2}{U \cdot \tau},$$

де d – товщина плівки;

U – напруга;

τ – характеристичний час установлення стаціонарного фотоструму.

У загальному випадку будь-який досліджуваний зразок містить набір пасток різної глибини, на які попадають носії струму, внаслідок чого вони протягом деякого часу не беруть участь у русі. Час перебування на цих пастках може бути як меншим, так і більшим за величину τ . У загальному вигляді аналіз руху носіїв, що генеруються, у кристалах з пастками проведений у роботах [11, 12].

У результаті розгляду часових залежностей для вільних і захоплених на пастках зарядів був отриманий вираз для зміни фотоструму ΔI :

$$\Delta I = I - I_m = I_n \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right],$$

де I_m – темновий струм (він виникає при вмиканні постійної напруги внаслідок виникнення об'ємного заряду, заповнення домішкових рівнів та поляризаційних явищ);

I_n – фотострум насичення;

t – час опромінення зразка;

τ – час життя носіїв, що генеруються.

З цього виразу знайдемо величину τ :

$$\tau = \frac{t}{\ln \left[1 - \frac{\Delta I}{I_n} \right]}.$$

Отримані значення рухливості носіїв заряду μ зведені в табл. 3 і 4.

Для ДЕАФД спостерігається чітке збільшення рухливості зі збільшенням концентрації в ПВА та ПВП, а для МФД в ПВП, ПВА та ПВЕ.

Для ДЕАФД в ПВЕ та ПВС рухливість μ спочатку зростає із введенням малої кількості ДЕАФД, а потім падає. Для МФД в ПВС спостерігається зворотний ефект. Це може відбуватися внаслідок впливу власних дефектів полімерних матриць, наявності в них домішок, а також неоднорідного по товщині входження СД у матрицю. Тому введення невеликої кількості МФД спочатку сприяє зникненню цих дефектів, заповненню домішкових рівнів, на що йдуть всі носії, і рухливість зменшується.

Що ж стосується ДЕАФД, то це можна пояснити в такий спосіб. Проходження електрона через речовину пов'язане з подоланням певного бар'єра. Накладання електричного поля знижує величину цього бар'єра і, отже, збільшує рухливість електрона. При збудженні ж ДЕАФД у полімерній матриці відбувається відрив електрона від матриці та його збудженням катіоном СД, тобто при опроміненні утвориться носій струму – іон матриці. Внаслідок перехоплення електрона послаблюється σ_{CN} -зв'язок і відбувається відрив N_2 від фенільного кільця СД, де з'являється

вільна валентність (арильний радикал). Цей стан у край нестабільний і тому атом водню з матриці захоплюється арильним радикалом. Крім того, у зразку присутні іони самого ДЕАФД, які теж створюють електричне поле і, таким чином, знижують бар'єр між областями безперервного сполучення. Природа бар'єрів може бути різною і, як правило, у точності невідома. Можна вважати, що бар'єр є окремою фазою, речовиною, яка проводить гірше, ніж основна плівка. А можливо, що бар'єри з'являються внаслідок контактної різниці потенціалів між областями безперервного сполучення ділянок різного розміру [11, 15].

Таблиця 3 - Рухливість μ ($m^2/V\cdot s$) носіїв струму для СД у полімерних матрицях при різному спектральному збудженні досліджуваних зразків

μ (ДЕАФД), 10^{-12}	ЖС-18		БС-8		УФС-1		Без фільтра	
	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
ПВС (чистий)	1,09	1,12	1,48	1,56	1,00	1,16	1,29	1,41
ПВС, 10^{-3}	3,34	3,28	4,34	4,35	4,4	4,08	1,96	3,27
ПВС, 10^{-2}	0,16	0,63	0,19	0,058	0,28	0,091	0,045	0,06
ПВА (чистий)	0,097	0,028	0,041	0,031	0,29	0,24	0,34	0,28
ПВА, 10^{-3}	0,09	0,075	0,1	0,8	0,13	0,096	0,12	0,11
ПВА, 10^{-2}	0,2	0,23	0,45	0,39	0,43	0,63	0,18	0,24
ПВЕ (чистий)	0,01	0,04	0,06	0,04	0,063	0,13	0,02	0,026
ПВЕ, 10^{-3}	0,35	0,8	0,56	0,62	0,88	0,48	0,3	0,26
ПВЕ, 10^{-2}	0,44	0,14	0,12	0,73	0,19	0,26	0,25	0,19
ПВП (чистий)	0,07	0,04	0,12	0,18	0,16	0,2	0,09	0,22
ПВП, 10^{-3}	0,11	0,11	0,33	0,27	0,19	0,26	0,13	0,22
ПВП, 10^{-2}	0,16	0,5	0,34	0,25	0,33	0,28	0,15	0,23

Таблиця 4 - Рухливість μ ($m^2/V\cdot s$) носіїв струму для СД у полімерних матрицях при різному спектральному збудженні досліджуваних зразків

μ (n- MeO), 10^{-12}	ЖС-18		БС-8		УФС-1		Без фільтра	
	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
ПВС (чистий)	1,09	1,12	1,48	1,56	1,00	1,16	1,29	1,41
ПВС, 10^{-3}	0,08	0,17	0,065	0,23	0,1	0,11	0,078	0,085
ПВС, 10^{-2}	0,16	0,21	0,14	0,39	0,12	0,21	0,14	0,14
ПВА (чистий)	0,097	0,028	0,041	0,031	0,29	0,24	0,34	0,28
ПВА, 10^{-3}	0,21	0,18	0,13	0,11	0,22	0,14	0,1	0,18
ПВА, 10^{-2}	17,04	19,06	16,3	29,8	10,5	12,8	7,51	8,02
ПВЕ (чистий)	0,01	0,04	0,06	0,04	0,063	0,13	0,02	0,026
ПВЕ, 10^{-3}	0,16	0,16	0,16	0,15	0,3	0,22	0,16	0,154
ПВЕ, 10^{-2}	0,17	0,47	0,24	0,19	0,074	0,07	0,084	0,31
ПВП (чистий)	0,07	0,04	0,12	0,18	0,16	0,2	0,09	0,22
ПВП, 10^{-3}	0,23	0,31	0,37	0,6	0,45	0,39	0,23	0,2
ПВП, 10^{-2}	0,67	0,47	0,7	0,65	0,7	0,57	0,36	0,36

При подальшому збільшенні концентрації ДЕАФД у ПВС і ПВЕ іони вже не визначають електричного поля.

Кінетика фотоструму в різних полімерних матрицях, що містять ДЕАФД із концентрацією 10^{-2} моль/дм³, залежно від спектрального складу світла зображена на рис. 3.

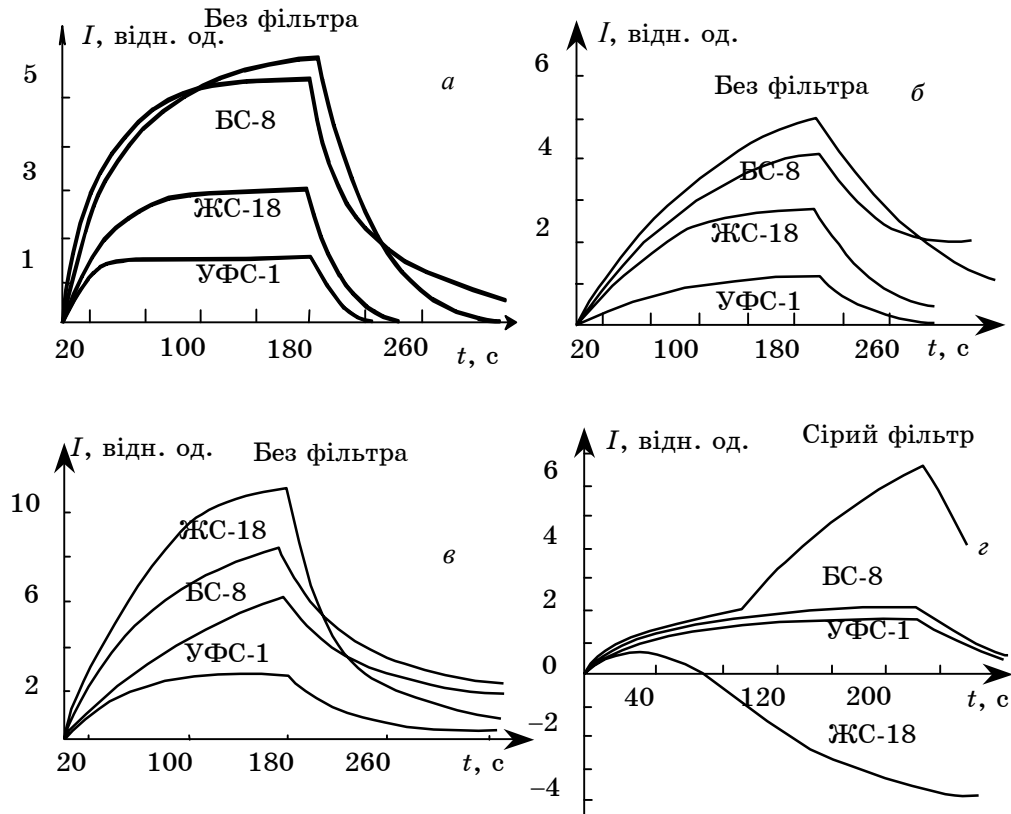


Рис. 3 - Кінетика фотоструму при вмиканні та вимиканні збудження для ДЕАФД ($C = 10^{-2}$ М), поміщеного в ПВЕ (а), ПВС (б), ПВП (в) і ПВА (г), залежно від спектрального складу світла

З цього рисунка випливає, що збудження фотопровідності УФ-світлом з області поглинання СД приводить до прискорення процесу досягнення насичення величини фотоструму порівняно зі збудженням у видимій області спектра (область прозорості шарів). Можна припустити, що механізми генерації носіїв струму в цих випадках відрізняються. Експериментальних робіт з фотовольтаїчного ефекту в органічних напівпровідниках значно менше, ніж з фотопровідності. Разом з тим ця область досліджень досить важлива.

Дослідження проводилися на тій самій установці, що й для фотопровідності. Тільки в зазор між зразком і електродом поміщалися тонка плівка тефлону, що є діелектриком, тобто таким чином у комірці створюється конденсатор. При освітленні зразка ртутною лампою спостерігається генерація носіїв струму і їхня дифузія. Це спричинює виникнення в шарі електричного поля. Створюється різниця потенціалів між поверхнями шару ($U = \int_0^l E(x) dx$), тобто виникає фото-ЕРС,

величина якої не залежить від товщини тефлонової плівки. Створюваний електричний потенціал при опромінюванні інтегральним випромінюванням ртутної лампи плівки, що не містить СД, мав дві кінетики: нестационарну з часом порядку хвилини і стаціонарну (рис. 4). Аналогічні компоненти спостерігались за наявності СД, причому зі

збільшенням концентрації СД збільшується і величина фото-ЕРС. З кожним наступним циклом опромінення величина фото-ЕРС падає. Паралельно спостерігається зменшення оптичної густини в смужі поглинання СД. При цьому зменшення оптичної густини повністю корелює зі зменшенням максимальної величини фото-ЕРС.

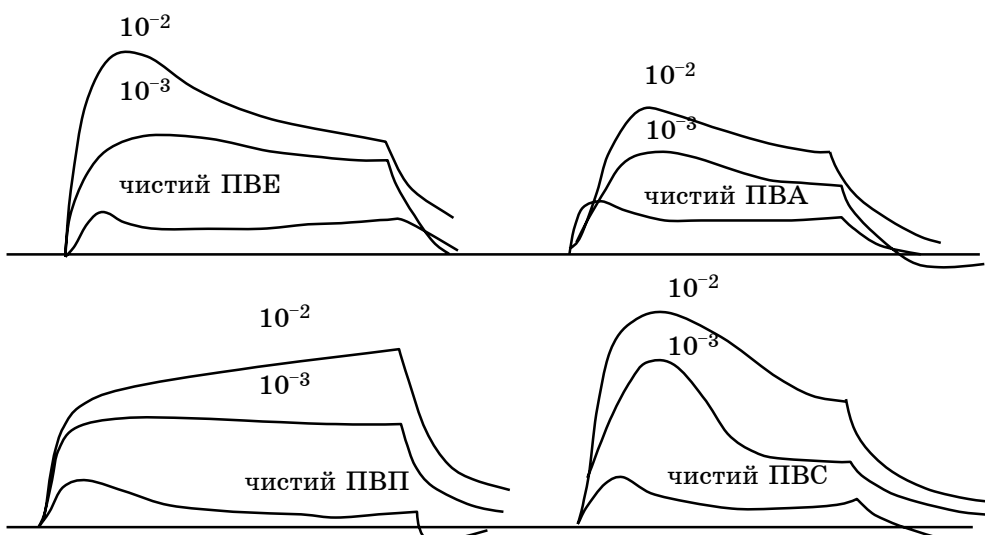


Рис. 4 - Кінетика фотоЕРС при вмиканні та вимиканні збудження в різних полімерних матрицях залежно від концентрації солі МФД

Позитивний потенціал на вимірювальному електроді дозволяє зробити висновок про діркову провідність даних зразків з солями діазонію, яка для них є визначальною. У табл.5 зведені отримані значення фотоЕРС у різних полімерних матрицях залежно від концентрації СД. Для інтерпретації отриманих результатів стосовно фотоЕРС згадаємо, що наші зразки неоднорідні за товщиною. Це спричинює неоднорідність розподілу з товщиною пасток (домішок), відповідальних за фотогенерацію і захоплення носіїв струму. Неоднаковими будуть і фізичні властивості нижньої та верхньої поверхонь полімерного шару. Якби чистий полімер був однорідним, то, скоріше за все, фотоЕРС не виникла б, оскільки у відсутності поглинання інтенсивність світла по всій товщині зразка однакова. Неоднорідність приводить до наявності градієнта концентрації фотогенерованих носіїв струму в об'ємі і неоднакових ефектах на поверхні. Отже, генерація носіїв заряду в об'ємі спричинить повільний процес дифузії носіїв заряду та появу слабкої фотоЕРС. Фотогенерація носіїв на поверхні приведе до швидкого створення подвійного електричного шару невеликої товщини. Оскільки властивості двох поверхонь відрізняються за часом установлення рівноваги і величиною фотоЕРС, ми отримаємо нестационарну компоненту. Виключення збудження приведе до розмоктування обох подвійних електричних шарів і появи релаксаційного процесу, який ми спостерігаємо в експерименті.

Усі три описані області чистого полімерного шару будуть брати участь у фотопровідності зразка.

Таблиця 5 - Величина фотоЕРС (мВ) для різних концентрацій СД у полімерних матрицях

Полімер	ФотоЕРС ДЕАФД	ФотоЕРС МФД	Полімер	ФотоЕРС ДЕАФД	ФотоЕРС МФД
ПВС	0,83	0,83	ПВЕ	0,9	0,9
ПВС, 10^{-3}	1,35	1,43	ПВЕ, 10^{-3}	2,02	2,93
ПВС, 10^{-2}	3,08	5,03	ПВЕ, 10^{-2}	4,8	4,43
ПВА	0,9	0,9	ПВП	0,98	0,98
ПВА, 10^{-3}	1,25	3,23	ПВП, 10^{-3}	1,68	4,35
ПВА, 10^{-2}	3,9	2,85	ПВП, 10^{-2}	2,6	11,4

Наявність СД у полімерному шарі приведе до зменшення інтенсивності збудження з товщиною зразка. Цей факт поряд з фактом неоднорідного входження домішок у полімерний шар спричинять як появу фотопровідності, так і фотоЕРС. Остання буде чисто дифузійною.

Складність системи неоднорідний полімерний шар – СД залежно від природи зв'язуючого полімеру може породжувати різноманітні залежності концентрації фотогенерованих носіїв струму від концентрації СД, що ми і спостерігаємо в наших експериментах. Ці залежності можуть бути спричинені величиною рівноважної концентрації водяної пари в полімері залежно від його природи і щільності, залежністю розчинності СД у розчині полімеру від концентрації полімеру в процесі його висушування тощо. Отже, можуть бути випадки, коли концентрація СД у полімерному шарі збільшується як зі збільшенням щільності полімеру, так і зі збільшенням його розпушеності. А наслідком буде заліковування дефектності шару і зменшення концентрації носіїв струму чи обернений процес.

Різний час установаження рівноважного процесу фотопровідності полімерного шару при опроміюванні в області прозорості та в області поглинання СД легко пояснюється тим, що генерованим на поверхні носіям струму потрібен більший час для переміщення по всій товщині зразка, ніж генерованим в об'ємі шару, де є поглинання світла СД. Поступове збільшення фотоструму замість установаження повної рівноваги може свідчити про участь іонної провідності (мала рухливість зарядів) у досліджуваних процесах.

Отже, при збудженні МФД та ДЕАФД, поміщених у полімерні матриці, спостерігається кінетика фотоструму та фотоЕРС, що виникає як на поверхні, так і в об'ємі зразка, через наявність двох типів носіїв заряду: діркової та іонної провідності матриці як у присутності, так і відсутності СД.

5. ВИСНОВКИ

Таким чином, проведені в даній роботі дослідження дозволяють зробити такі висновки:

1. У полімерних шарах, що містять розчин СД різної концентрації, спостерігаються явища фотопровідності і фотоЕРС. Дослідження дозволили вперше отримати величини рухливості і концентрації носіїв струму для СД у різних полімерних матрицях. Результати задовільно можна пояснити фотоперенесенням електрона від матриці на СД.
2. Відмінність в енергетиці ДЕАФД й МФД позначається на фотоелектричних явищах при введенні їх у різні матриці: введення СД у ПВС і ПВП збільшує, у ПВЕ – зменшує концентрацію носіїв струму

- n*; що стосується матриці ПВА, то її реакція на введення МФД й ДЕАФД діаметрально протилежна.
3. Розрахована енергетична будова СД і полімерних матриць, яка пояснює розходження в концентраціях генерованих носіїв струму для МФД та ДЕАФД у полімерних матрицях.
 4. Запропоновано механізм, що пояснює залежність рухливості носіїв струму від концентрації СД.
 5. Вимірювання фотоструму показують наявність у ньому двох компонентів: швидкої та повільної, викликаних генерацією носіїв струму на поверхні і в об'ємі зразка. Крім того, спостерігається ще повільніша компонента фотоструму внаслідок присутності іонної провідності.
 6. Вимірювання фотоЕРС показали, що полімерній матриці з СД властива діркова провідність.

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF THE DIAZONIUM SALT SOLUTIONS IN THE SOLID POLYMERIC MATRIXES

P.O. Kondratenko¹, Yu.M. Lopatkin², T.N. Sakun¹

¹ National Aviation University,
1, Cosmonaut Komarov prosp., 03680, Kyiv, Ukraine
E-mail: pkondrat@ukr.net

² Sumy State University,
2, Rimsky-Korsakov Str., 40007, Sumy, Ukraine
E-mail: yu.lopatkin@meta.ua

Complex of experimental and theoretical researches of electrophysical properties of the solid solutions of diazonium salts (tetrafluoroborat paradietilaminophenyl-diazonium (DEAPhD) and paramethoxyphenyldiazonium (MPhD)) in polymeric matrixes (polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidon, polyvinyletilal and polyvinylacetate) allowed to show that the photocurrent, conditioned by holes, is generated in a matrix under excitation of diazonium salt (DS). Average quantities of the hole mobility in a matrix depending on the DS concentration are found. The energy structure of DS and polymeric matrixes, which explains difference in the generation processes of the current carriers with DEAPhD and MPhD participation, is calculated. It is shown that the ionic conductivity as well as the hole one occurs in polymeric layers.

Keywords: ELECTROPHYSICAL PROPERTIES, PHOTOGENERATION, ENERGY STRUCTURE, SALTS OF DIAZONIUM, POLYMERIC SOLUTIONS.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

П.А. Кондратенко¹, Ю.М. Лопаткин², Т.М. Сакун¹

Национальный авиационный университет,
пр. Космонавта Комарова, 1, 03680, Киев, Украина,
E-mail: pkondrat@ukr.net

Сумский государственный университет,
ул. Римского-Корсакова, 2, Сумы, Украина, 40007
E-mail: yu.lopatkin@meta.ua

Комплекс экспериментальных и теоретических исследований электрофизических свойств твердых растворов солей диазония (борфториды парадиэтиламино-

фенилдиазония (ДЭАФД) и параметоксифенилдиазония (МФД)) в полимерных матрицах (поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, поливинилэтилен и поливинилацетат) позволил показать, что при возбуждении соли диазония (СД) в матрице генерируется фототок, обусловленный дырками. Найдены величины подвижностей дырок в матрице в зависимости от концентрации СД. Рассчитано энергетическое строение СД и полимерных матриц, объясняющее отличие в процессах генерации носителей тока с участием ДЭАФД и МФД. Показано, что, кроме дырочной проводимости, в полимерных слоях присутствует ионная проводимость.

Ключевые слова: ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ФОТОГЕНЕРАЦИЯ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, СОЛИ ДИАЗОНИЯ, ПОЛИМЕРНЫЕ РАСТВОРЫ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М.М. Орешин, *Успехи научной фотографии* **18**, 25 (1977).
2. М.С. Динабург *Светочувствительные диазосоединения и их применение* (М.-Л.: Химия: 1964).
3. H.G.O. Becker, *J. Prakt. Chem* **319** №6, 1021 (1977).
4. Н.П. Кондратенко, П.О. Кондратенко, *Наукові записки НПУ імені М.П.Драгоманова. Сер. Фіз.-мат. н.* 83 (2001).
5. P.A. Kondratenko, Yu.M. Lopatkin, N.P. Kondratenko, *Functional Materials* **9** №4, 713 (2002).
6. П.А. Кондратенко, *Химическая физика* **6** №6, 866 (1987).
7. N.L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8127 (1977).
8. W. Theil, A. Voityuk, *Theo. Chim. Acta* **81**, 391 (1992).
9. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Amer. Chem. Soc.* **107** №13, 3902 (1985).
10. П.А. Кондратенко, В.Р. Приймачек, С.З. Шульга, Т.А. Гордина, Р.А. Мхитаров, *Фундам. основы оптич. памяти и среды* №11, 72 (1980).
11. И.П. Жарков, П.А. Кондратенко, *Теор. и эксп. химия* **15** №6, 723 (1979).
12. Л.И. Ванников, Н.А. Бах, *Органические полупроводники* (М.-Л.: 1966).
13. *Аморфные полупроводники и приборы на их основе: Обзор* (ред. Й. Хамакавы) (М.: Металлургия: 1986).
14. K.K. Thornber, S.A. Mead, *J. Phys. Chem. Solids* **26** №9, 1489 (1965).
15. Ю.А. Берашевич, А.Л. Данилюк, А.Н. Холод, В.Е. Борисенко, *ФТП* **35**, №1, 110 (2001) (Yu.A. Berashevich, A.L. Danilyuk, A.N. Kholod, V.E. Borisenko, *Semiconductors* **36**, No1, 85 (2001)).
16. Л.И. Богуславский, Л.С. Стыльбанс, *Высокомолекулярные соединения* **6** №10, 1802 (1964).