

КРОКОНИЕВЫЙ КРАСИТЕЛЬ В КАЧЕСТВЕ СЕНСИБИЛИЗАТОРА ФОТОТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИХ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ СРЕД ДЛЯ БЛИЖНЕЙ ИК ОБЛАСТИ СПЕКТРА

© 2008 г. Н. А. Давиденко*, доктор физ.-мат. наук; А. А. Ищенко**, доктор хим. наук;
Ю. П. Гетьманчук*, доктор хим. наук; Н. А. Деревянко**;
Л. И. Костенко***, канд. хим. наук; А. В. Кулинич**, В. В. Курдюков**, канд. хим. наук;
Е. В. Мокринская*, канд. хим. наук; Л. Н. Гуменюк*; В. А. Павлов*;
Н. Г. Чуприна*, канд. физ.-мат. наук; Н. Н. Куранда*; С. В. Хуторный

* Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, г. Киев, Украина

E-mail: daviden@ukrpack.net

** Институт органической химии Национальной академии наук Украины, г. Киев, Украина

*** ИНФОРМАЦИОННЫЙ ЦЕНТР Национальной академии наук Украины, г. Донецк, Украина

Исследованы спектральные и фотопроводящие свойства пленок на основе соолигомера глицидилкарбазола с добавками крокониевого красителя в сравнении с аналогичными пленками со скварилиевыми, мероцианиновым и катионным полиметиновым красителями. Сделан вывод, что крокоНИЕВЫЙ краситель, так же как мероцианиновый, относится к электронно-несимметричным органическим красителям. Впервые показана возможность применения крокоНИЕВЫХ в качестве сенсibilизаторов фототермопластических голографических регистрирующих сред для ближней ИК области спектра. Меньшая голографическая чувствительность регистрирующих сред с крокоНИЕВЫМ красителем по сравнению со скварилиевым и мероцианиновым связана с наличием глубоких ловушек для носителей заряда, которые формируются молекулами внутрионного красителя и освобождаются при разогреве в процессе проявления голограмм.

Коды OCIS: 090.0090, 3000.34700, 260.5250, 090.2900, 160.5470, 160.5320.

Поступила в редакцию 28.05.2007.

1. Введение

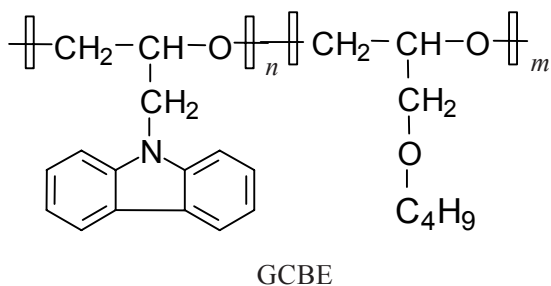
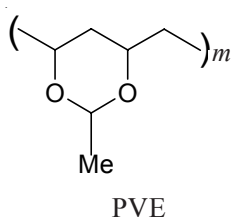
Пленки полимерных композитов (ППК) на основе карбазолилсодержащих полимеров или олигомеров с добавками органических красителей могут быть использованы в электрографических и голографических регистрирующих средах, фотоэлектрических преобразователях солнечной энергии, электролюминесцентных устройствах [1–5]. Широкое функциональное применение ППК обеспечивается наличием в их составе карбазольных ядер, создающих энергетическую зону транспорта неравновесных дырок [1]. Фотопроводимость ППК в видимой области спектра обеспечивается добавками органических красителей, молекулы которых в возбужденном состоянии после поглощения световой энергии способны к фотогенерации неравновесных носителей заряда. Ранее установлено [1, 3], что необходимым условием фотогенерации дырок в ППК является большее значение энергий верхних занятых орбиталей (НОМО) молекул красителей по сравнению с НОМО карбазольных ядер. Обычно уменьшение энергии НОМО молекул красителя сопровождается уменьшением фотопроводимости ППК из-за того, что уменьшается вероятность перехода

электрона с карбазольного ядра на молекулу красителя, находящуюся в возбужденном состоянии. Поэтому уменьшение энергии возбужденных состояний красителей, которое происходит при сближении энергии НОМО и энергии нижней свободной молекулярной орбитали, сопровождается уменьшением фотопроводимости ППК [1, 3]. Другой возможностью увеличения фотопроводимости ППК может быть использование красителей, молекулы которых в возбужденном состоянии характеризуются резко выраженной биполярной структурой концевых групп [1, 6]. В последнем случае сильное влияние на вероятность межмолекулярных электронных переходов оказывает электростатическое взаимодействие электрически заряженных концевых групп молекул красителя и карбазольных ядер [7]. Известно [2], что высокими сенсibilизирующими свойствами в ППК обладают симметричные скварилиевые красители (сквариины). Структурными аналогами сквариинов являются красители на основе кроконовой кислоты (крокоНИЕВЫЕ), но обладающие большей способностью к разделению заряда в возбужденном состоянии из-за наличия в структуре молекул большего числа атомов кислорода. В настоящей работе проведено сравнительное

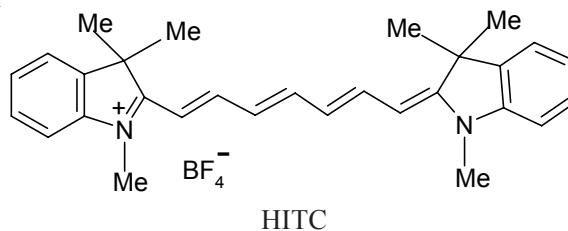
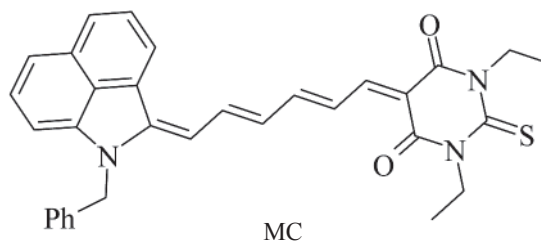
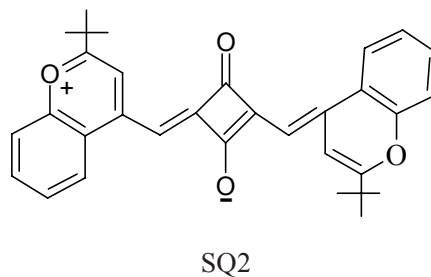
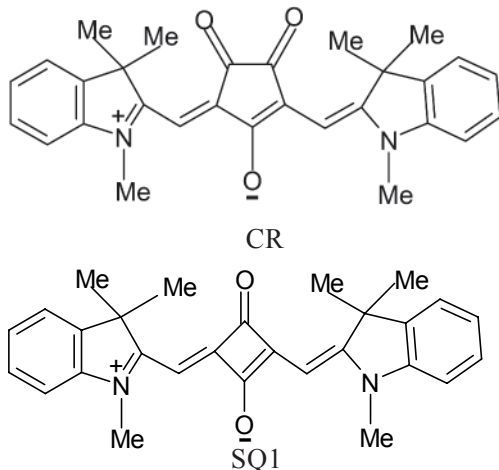
исследование фотопроводимости ППК и фототермопластических голографических сред для ближней ИК области на их основе, в которых в качестве центров поглощения света и центров фотогенерации носителей заряда использован кроконовый, скварилиевые, мероцианиновый и катионный полиметиновый красители.

2. Эксперимент

Для приготовления пленок ППК использовали электронейтральный полимер поливинилэтилаль (PVE) и сополимер глицидилкарбазола с 10 мол.% бутилглицидилового эфира (GCBE), который характеризуется температурой размягчения 68–72 °С, дырочным типом электро- и фотопроводимости, хорошими пластическими свойствами,



В качестве сенсбилизирующих добавок исследовали кроконовый (CR), скварилиевые (SQ1, SQ2), мероцианиновый (MC) и катионный полиметиновый (НТС) красители:



Важным моментом в выборе этих красителей является тот факт, что соединения CR, SQ2, MC и HITS поглощают свет практически в одной и той же области спектра (рис. 1). Это обстоятельство позволяет объективно сравнить влияние ионного характера красителей на исследуемые фотофизические свойства ППК. Соединения CR, SQ1 и SQ2 принадлежат к бетаинового типу красителей, для которых характерно биполярное строение как в основном, так и в возбужденном состоянии. Нейтральный мероцианин MC обладает положительной сольватохромией, свидетельствующей о приближении его основного состояния к нейтральному полиену, а возбужденного – к биполярному полиену. Полиметиновый краситель HITS является катионным в обоих состояниях. Соединения CR, SQ1, SQ2, MC принадлежат к классу внутриионных красителей, а HITS – ионных.

Образцы изготовляли либо в виде структур со свободной поверхностью: кварцевая подложка–SnO₂:In₂O₃–пленка ППК, либо в виде сэндвич-структур: стеклянная подложка–SnO₂:In₂O₃–пленка ППК–Ag. Концентрация красителя в ППК составляла 1 мас.%. В образцах со свободной поверхностью ППК с помощью спектрально-вычислительного комплекса КСВИП-23 измеряли коэффициент поглощения к пленок и его изменение во внешнем электрическом поле. Для этого вначале на выбранной длине волны света λ определяли к без прило-

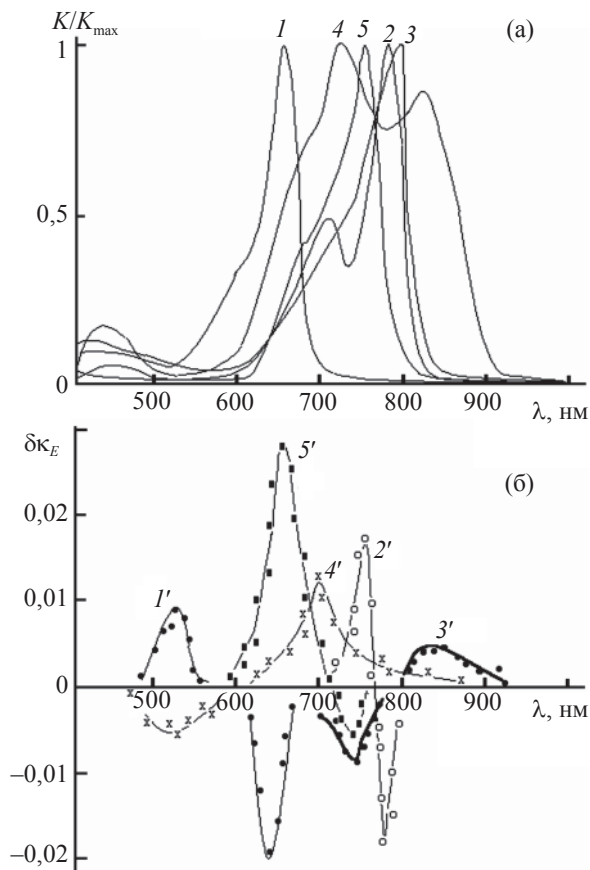


Рис. 1. Спектры поглощения пленок (1–5) (а) и их изменение во внешнем электрическом поле (1'–5') (б) GCBE с 1 мас.% SQ1 (1, 1'), SQ2 (2, 2'), CR (3, 3'), MC (4, 4'), НТС (5, 5').

жения внешнего электрического поля. Затем в ППК создавали электрическое поле, регистрировали изменение κ во времени до его нового квазистационарного значения и определяли коэффициент поглощения (κ_E) во внешнем электрическом поле. Далее рассчитывали величину изменения коэффициента поглощения $\delta\kappa_E = (\kappa_E - \kappa)/\kappa$ под действием этого поля. Электрическое поле в ППК создавали при ее зарядке в коронном разряде с помощью специального электронного устройства [7, 8]. Напряженность (E) электрического поля в ППК была примерно 10^8 В/м и ее определяли исходя из величины потенциала свободной поверхности пленки относительно потенциала электропроводящего слоя $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$. Значения κ и $\delta\kappa_E$ определяли в диапазоне 400–1000 нм, в котором находятся длинноволновые полосы поглощения красителей и отсутствует поглощение PVE, GCBE. Измерения проводили как для неполяризованного света, так и для линейно поляризованного света. В последнем случае на пути луча света, прошедшего через поляризатор и исследуемый образец, перед входной щелью монохрома-

тора помещали еще один поляризатор с изменяемым направлением поляризации.

Для определения информационных характеристик голографических регистрирующих сред ППК наносили на стеклянные подложки размером 50×40 мм, покрытые прозрачным проводящим подслоем $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ с сопротивлением 20 Ом и с двумя серебряными контактами [2]. Рабочая поверхность регистрирующей среды 40×40 мм², толщина ППК 1,1 мкм. В качестве когерентного источника света использовали полупроводниковый лазер с $\lambda = 780$ нм. Контролируемым параметром была величина максимальной дифракционной эффективности (η) записываемой голограммы плоского волнового фронта, определяемая в 1-м порядке дифракции. Для определения максимально достижимого значения η проявление голограммы проводили в диапазоне температур от начальной $T = 293$ К до температуры выше температуры стирания голограммы и полного залечивания геометрического рельефа поверхности ППК. В образцах сэндвич-структуры в режиме фотосопротивления измеряли плотность фототока (j_{ph}) во время облучения образца светом со стороны электрода $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$. Значения E изменяли в пределах $(5-20) \times 10^7$ В/м.

3. Результаты экспериментов и обсуждение

На рис. 1 представлены графики зависимостей κ и $\delta\kappa_E$ от λ для ППК на основе GCBE. В образцах с ППК на основе PVE положения максимумов графиков зависимостей $\kappa(\lambda)$ и $\delta\kappa_E(\lambda)$ претерпевают гипсохромный сдвиг на 10–20 нм по сравнению с таковыми в пленках на основе GCBE. Это связано с меньшим показателем преломления первого полимера, чем последнего. В ППК на основе GCBE и PVE при включении E наблюдается увеличение κ в коротковолновой области спектра поглощения SQ1, SQ2, НТС и его уменьшение в длинноволновой области спектра поглощения этих красителей. Для аналогичных ППК с CR и MC имеет место противоположный эффект: уменьшение κ в коротковолновой области спектра поглощения и его увеличение в длинноволновой области. Величина $\delta\kappa_E$ не зависит от поляризации света.

В образцах сэндвич-структуры с ППК на основе PVE фототок не обнаружен. В образцах с ППК на основе GCBE после включения света наблюдается возрастание тока проводимости. Начальный участок кинетики фототока характеризуется быстрой составляющей, и за время $t \approx 0,5$ с происходит нарастание тока до максимального значения. Затем в течение нескольких секунд происходит уменьшение

фототока до квазистационарного значения j_{ph} . Разница между максимальным значением фототока и j_{ph} увеличивается в несколько раз в ряду ППК с МС, НТС, SQ1, SQ2, CR. Последнее свидетельствует об увеличении влияния уровней захвата (ловушек) для неравновесных носителей заряда при замене нейтральных красителей на ионные и внутриионные красители. Зависимость $j_{ph}(E)$ (рис. 2) можно представить аналитическим выражением $j_{ph}(E) \sim \exp(-(W_{0ph} - \beta E^{1/2}))(T^{-1} - T_0^{-1})/k_B$, с помощью которого описывают процесс фотогенерации носителей заряда в карбазолилсодержащих ППК [1]. Здесь W_{0ph} – энергия активации фотогенерации, которая равна энергии кулоновского притяжения между дыркой и электроном в фотогенерированной электронно-дырочной паре (ЭДП), k_B – постоянная Больцмана, $T_0 = 480-520$ К – характеристическая температура. По результатам экспериментов, представленным на рис. 2, рассчитанное значение коэффициента β составляет $(4,4 \pm 0,05) \times 10^{-5}$ эВ(В/м) $^{-1/2}$ и близко к теоретическому значению постоянной Пула–Френкеля [9].

В голографических средах, приготовленных по вышеописанной методике, с ППК на основе PVE не удалось зарегистрировать запись голограмм. В аналогичных средах на основе GCBE с добавками SQ1 не удалось зафиксировать запись голограммы для $\lambda = 780$ нм, что связано с низким значением κ . В регистрирующих средах с НТС также не удается получить записи голограмм, причем, в процессе проявления голограмм с использованием этих ППК не наблюдается “морозной” деформации ППК. Последнее согласуется с ранее установленным фактом о сложности записи голограмм фототермопластическим способом в ППК с ионными красителями из-за возрастания ионной проводимости ППК при увеличении температуры до момента размягчения ППК. При использовании ППК на основе GCBE с красителями CR, МС, SQ2 зарегистрированы голограммы плоского волнового фронта для $\lambda = 780$ нм и увеличение голографической чувствительности регистрирующих сред для указанного ряда красителей (рис. 3).

Для пояснения экспериментальных результатов рассмотрим особенности строения молекул красителей. Нами проведен квантово-химический расчет электронного строения молекул красителей для вакуума методом AM1 со стандартным набором параметров [10]. Предварительно была выполнена оптимизация геометрии молекул с использованием ограниченного метода Хартри–Фока и алгоритма Полак–Рибьера с точностью 0,001 ккал/Å моль. Из данных квантово-химического расчета следует, что краситель CR обладает гораздо большим диполь-

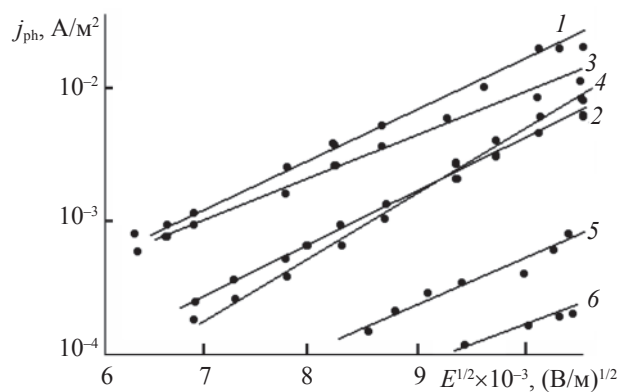


Рис. 2. Графики зависимости j_{ph} от $E^{1/2}$ в образцах сэндвич-структуры с пленками GCBE, содержащими 1 мас.% SQ1 (1), SQ2 (2), CR (3, 5), МС (4), НТС (6) для интенсивности излучения 20 Вт/м 2 на $\lambda = 633$ нм (1, 5) и $\lambda = 780$ нм (2–4, 6), $T = 293$ К.

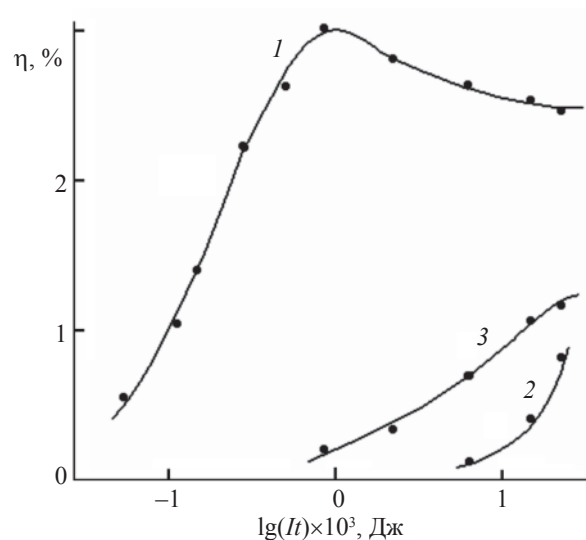


Рис. 3. Графики зависимости η от экспозиции (It), измеренной при записи голограмм плоского волнового фронта с пространственной частотой 500 мм $^{-1}$ в регистрирующих средах на основе GCBE с 1 мас.% SQ2 (1), CR (2), МС (3).

ным моментом как в основном ($\mu = 3,91$ D), так и возбужденном состоянии ($\mu^* = 4,55$ D), чем его структурный аналог SQ1 ($\mu = 0,006$ D; $\mu^* = 0,006$ D), а также поглощающий в одном с ним спектральном диапазоне SQ2 ($\mu = 0,003$ D; $\mu^* = 0,002$ D). Большая биполярность кроконина, чем скварайнов, достигается за счет дополнительного атома кислорода в хромофоре CR. Результатом этого является более высокая локализация положительного заряда на концевых группах возбужденных молекул CR, и,

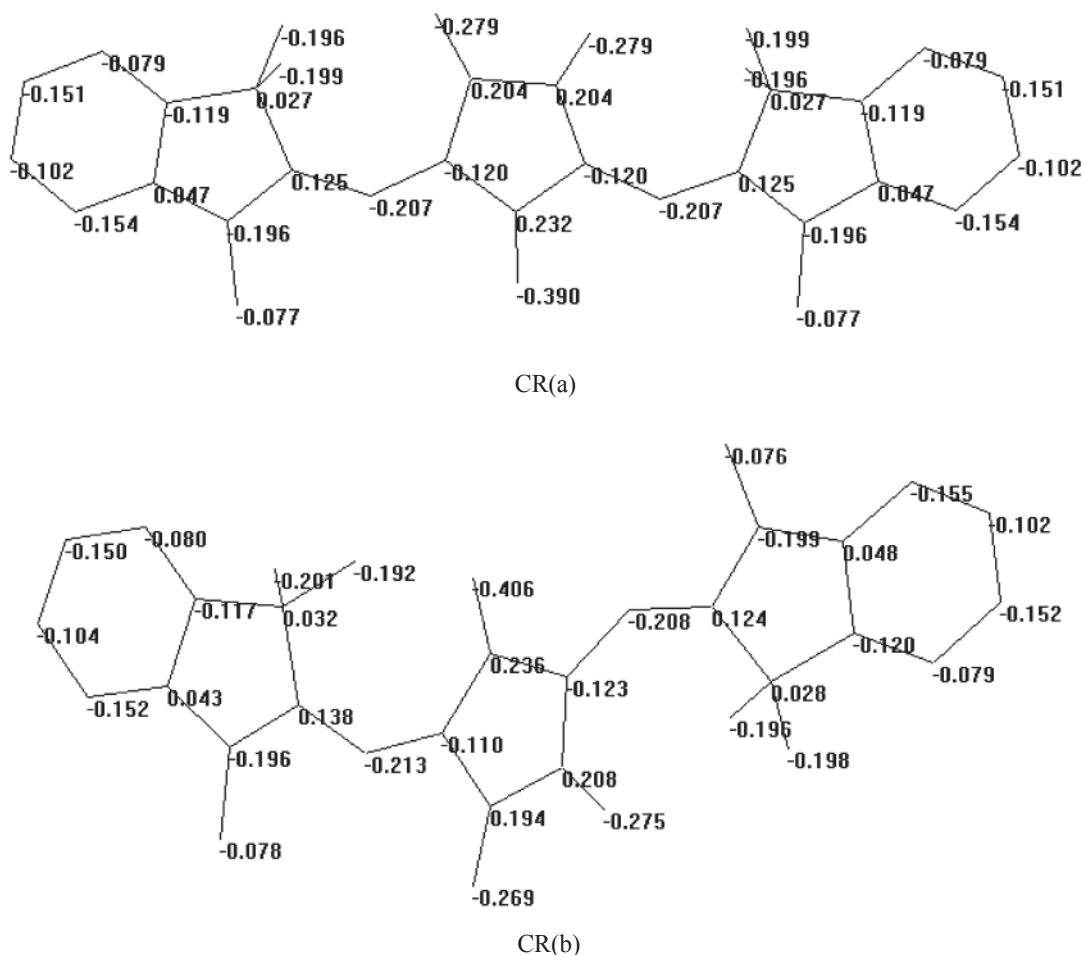


Рис. 4. Результаты квантово-химического расчета распределения электронного заряда в конформациях CR(a) и CR(b) молекулы CR.

следовательно, их бóльшая способность к захвату электрона из карбазольных ядер GCBE по сравнению с возбужденными молекулами SQ1 и SQ2.

Уменьшение κ в коротковолновой области спектра поглощения и его увеличение в длинноволновой области под воздействием E у CR и MC (рис. 1) согласно установленным ранее закономерностям [8] указывает на то, что электронный заряд в его молекулах в отличие от SQ1, SQ2 и НТС распределен асимметрично. Это логичный для несимметричного мероцианина MC вывод и неожиданный для CR, так как исходя из представленной химической формулы он должен быть симметричным соединением. Действительно, данные квантово-химических расчетов подтверждают симметричное распределение заряда для конформации CR(a) (рис. 4). Однако для кроконины CR можно представить также альтернативную конформацию CR(b). Для нее расчет дает асимметричное распределение заряда в хромофоре. Основываясь на изменении интенсивности в спектрах поглощения под действием электрическо-

го поля, характерном для электронно-несимметричных красителей (рис. 1), можно заключить, что конформация CR(b) является предпочтительной. С таким выводом согласуется меньшее значение рассчитанной энергии образования этого конформера (87,86 ккал/моль), чем CR(a) (88,25 ккал/моль). Электронная асимметрия молекулы CR дополнительно усиливает локализацию положительного заряда на концевых группах, и соответственно, способность к захвату электрона из карбазольных ядер GCBE по сравнению с молекулами SQ1 и SQ2.

С одной стороны, высокая локализация электронного заряда в молекулах внутриионных красителей способствует увеличению вероятности образования ЭДП, но, с другой стороны, создает условия для образования энергетических ловушек в ППК [11]. Поэтому, хотя ППК на основе GCBE с CR и обладают достаточно высокой фотопроводимостью при комнатных температурах (рис. 2), при нагревании до температуры размягчения из-за термической ионизации ловушек электропроводность увеличи-

вается настолько, что не удастся достичь высокой эффективности записи голограмм (рис. 3).

4. Заключение

1. На основании исследования спектральной зависимости δk_E от λ обнаружено, что крокониевый краситель CR является электронно-несимметричным соединением, что связано с конформационным расположением его концевых групп относительно центрального фрагмента. Наличие трех атомов кислорода в молекуле CR приводит к более сильной поляризации возбужденного состояния по сравнению с родственными молекулами SQ1 и SQ2. Сильная поляризация возбужденного состояния является основной причиной способности CR к сенсibilизации фотопроводимости карбазолилсодержащих ППК. Поэтому можно ожидать, что крокониевые красители могут найти применение при создании фотоактивных ППК для ближней ИК области спектра.

2. Применение CR в качестве сенсibilизаторов фотопроводимости ППК для голографических термопластических регистрирующих сред менее эффективно по сравнению со скварилиевым SQ2 или мероцианиновым красителями MC. Последнее может быть связано с более сильным влиянием молекул CR на формирование ловушек для носителей заряда. Освобождение носителей заряда из ловушек при увеличении температуры ППК, согласно [11], приводит к увеличению электропроводности ППК и уменьшению голографической чувствительности регистрирующих сред на их основе.

3. Голографическая чувствительность регистрирующих сред для ближней ИК области света на основе GCBE увеличивается при замене ионного красителя на крокониевый, мероцианиновый и скварилиевый красители из-за уменьшения ионной проводимости и влияния ловушек для носителей

заряда, которые формируются локализованными электрическими зарядами на фрагментах молекул красителей или дипольными моментами этих молекул [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. Киев: Наукова думка, 2005.
2. Давиденко Н.А., Гетьманчук Ю.П., Ищенко А.А., Мокринська О.В., Шолудченко Л.И., Павлов В.А., Студзинский С.Л., Чуприна Н.Г., Куранда Н.Н. // ЖПС. 2007. Т. 74. № 1. С. 132–135.
3. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г., Кулинич А.В., Нейланд О.Я., Плотнивец М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. Т. 53. № 8. С. 1611–1617.
4. Давиденко Н.А., Ищенко А.А. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 11. С. 84–90.
5. Давиденко Н.А., Губа Н.Ф., Гребинская Л.Н. // ЖПС. 2005. Т. 72. № 5. С. 627–631.
6. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наукова думка, 1994.
7. Давиденко Н.А., Держипольский А.Г., Меленевский Д.А., Гнатовский А.Н., Ищенко А.А., Мысык Д.Д., Мысык Р.Д. // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 10. С. 25–32.
8. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А. // Опт. и спектр. 2001. Т. 91. № 4. С. 604–611.
9. Pope M., Swenberg C.E. Electronic Processes in Organic Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1982.
10. Stewart J.J.P. // Journal of Computer-Aided Molecular Design. 1990. V. 4. P. 1–105.
11. Аль-Кадими А.Д., Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А., Пивторак В.А., Чуприна Н.Г. // Оптический журнал. 2002. Т. 69. № 10. С. 53–59.