

ФОТОХИМИЯ  
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 721.534.13:678:746.522

СИНЕРГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ФОТОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТАХ  
РАСТВОРИМЫХ ПОЛИИМИДОВ С КРАСИТЕЛЯМИ РИЛЕНОВОГО РЯДА

© 2021 г. Б. М. Румянцев<sup>а</sup>, В. И. Берендяев<sup>а</sup>, С. Б. Бибиков<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва, Россия

\*e-mail: sbb.12@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.01.2020 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 18.05.2021 г.

При сенсбилизации слоев фотопроводящих полиимидов смесью двух красителей риленового ряда с целью получения панхроматической чувствительности обнаружено значительное (в 5–6 раз) усиление фотоэлектрической чувствительности (до 300 м<sup>2</sup>/Дж) и квантового выхода фотогенерации заряженных носителей в полосе поглощения длинноволнового красителя с поглощением в области 600–720 нм в присутствии коротковолнового – с поглощением в области 400–600 нм (синергический эффект). Установлено, что в условиях синергического эффекта наблюдается также увеличение дрейфовой длины носителей. В сэндвич-ячейках с (Al, ITO)-электродами (Indium Tin Oxide (ITO)) обнаружен и исследован фотовольтаический эффект. Предложен возможный механизм эффекта.

**Ключевые слова:** сенсбилизация, фотоэлектрическая чувствительность, полиимиды, красители, синергический эффект, фотогенерация, заряженные носители тока

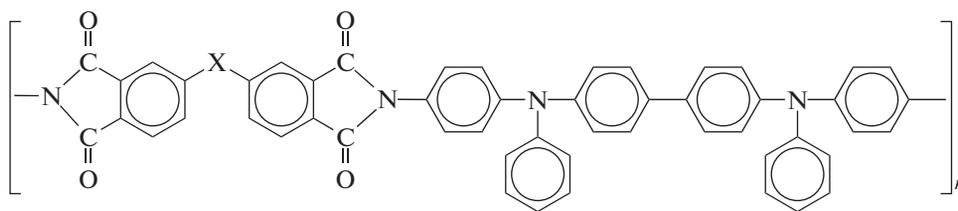
DOI: 10.31857/S0044453721120177

Ранее [1, 2] было обнаружено, что производные красителей риленового ряда (N,N'-бис(2-фенилэтил)-3,4,9,10-периленбис(дикарбоксимид) (D1) в агрегированной форме и N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил) террилен-3,4,11,12-тетракарбоксидимид (D2)) являются эффективными допантами-сенсбилизаторами активных слоев фотовольтаических ячеек и электрофотографических слоев на основе композитов растворимых фотопроводящих полиимидов (ПИ) в спектральной области 400–620 (D1) и 620–720 нм (D2). При использовании смеси двух красителей (D1 + D2) с целью получения композитов с панхроматической фотоэлектрической чувствительностью (ФЭЧ) (400–720 нм) обнаружено значительное усиление ее и квантового выхода фотогенерации носителей тока в полосе поглощения D2, обусловленное присутствием красителя D1 (синергический эффект (СЭ), состоящий во взаимном усилении действия двух допантов-сенсбилизаторов). Исследование СЭ для ряда ПИ на основе производных дифенилбензидина с отличающимися диимидными фрагментами показало, что эффект наиболее сильно выражен в случае полимеров, склонных к частичной кристаллизации. В этом случае спектральная зависимость ФЭЧ совпадает с характерным молекулярным спектром поглощения красителя в разбавленном растворе [3]. Сделан вывод, что главный вклад в

эффективность фотогенерации носителей обусловлен неагрегированными молекулами D2 в смешанных микрокристаллах красителей, образование которых вызвано кристаллизацией полимерной матрицы. Предположено, что механизм СЭ состоит в эффективном последовательном переносе электрона с донорного фрагмента ПИ на возбужденную молекулу D2 через микрокристалл D1. Обнаружено, что в условиях СЭ наблюдается также увеличение дрейфовой длины носителей и улучшение генерационных параметров ион-радикальных пар (начального разделения и выхода пар) при возбуждении в полосе D2. Получены рекордные значения ФЭЧ (до 300 м<sup>2</sup>/Дж) и квантового выхода фотогенерации носителей в видимой области спектра. Слои обладают остаточной ФЭЧ (1–10 м<sup>2</sup>/Дж) в ближней ИК-области. На основе разработанных слоев изготовлены фотовольтаические ячейки с (Al, ITO)-электродами (Indium Tin Oxide (ITO)) и исследованы их характеристики.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы оригинальные растворимые фотопроводящие полиимиды на основе N,N'-бис(*n*-аминофенил)-N,N'-дифенилбензидина [4]:



где X = O (ПИ1); – (ПИ2); CO (ПИ3); S (ПИ4).

Синтез и их характеристики даны в [4],  $MM = 30000-60000$ . Полиимиды ПИ1–ПИ4 отличаются величиной сродства диимидного (акцепторного) фрагмента цепи  $E_a$  и его стерическим фактором, определяющим способность ПИ к частичной кристаллизации, силу и характер (межцепной или внутрицепной) электронного донорно-акцепторного (ЭДА) взаимодействия с образованием комплексов с переносом заряда (КПЗ) [5]. Последнее определяет фотоэлектрические и оптические свойства ПИ [5]. В качестве допантов-сенсibilизаторов ФЭЧ синтезированы и использованы красители риленового ряда:

– N,N'-бис(2-фенилэтил)-3,4,9,10-периленбис(дикарбоксимид) (краситель Д1) [1];

– N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)террилен-3,4,11,12-тетракарбоксимид (краситель Д2) [3, 6].

Красители обладают взаимно дополняющими длинноволновыми полосами поглощения 400–620 нм с максимумом 530 нм (краситель Д1) и 620–720 нм с максимумом 655 нм (краситель Д2), а также высокими коэффициентами экстинкции и выходом люминесценции в растворе и в инертной полимерной матрице, близким к 1. Красители склонны к агрегированию при достаточно высокой концентрации. Спектр люминесценции Д1 в агрегированном состоянии хорошо перекрывается со спектром поглощения Д2, так что возможен эффективный безызлучательный перенос энергии (БПЭ) от возбужденных состояний агрегата Д1\* к Д2.

Так как все компоненты отличаются высокой фото-, термо- и радиационной стойкостью, слои готовили путем полива совместного раствора полимера и красителей в тетрахлорэтаноле на предварительно прогретые до 60–100°C проводящие стеклянные подложки (покрытие ИТО) в обычных условиях с последующей сушкой при температуре 80–110°C в течение нескольких часов на воздухе. Толщина слоев  $d = 2-3$  мкм.

ФЭЧ образцов измеряли электрофотографическим способом [7] при зарядке полимерного слоя в поле положительного или отрицательного коронного разряда и разрядке возникающего по-

верхностного потенциала, индуцированном монохроматическим светом лампы накаливания. Величину ФЭЧ определяли следующим образом:

$$S_\lambda = (I_\lambda t_{1/2})^{-1},$$

где  $(I_\lambda t_{1/2})$  – величина экспозиции полуспада, необходимой для разрядки слоя под действием света с интенсивностью  $I_\lambda$  до половины его начальной величины,  $t_{1/2}$  – соответствующее время полуспада начального потенциала.

Квантовый выход фотогенерации заряженных носителей тока  $\beta$  измеряли также в электрофотографическом режиме и определяли по формуле:

$$\beta = \frac{dU}{dt} \Big|_{t=0} \frac{k}{dI\lambda\Pi} f^{-1} \left( \frac{l_D}{d} \right), \quad (1)$$

где  $\frac{dU}{dt} \Big|_{t=0}$  – начальная скорость фотоиндуцированного спада потенциала под действием света с интенсивностью  $I$ ,  $k$  – коэффициент, учитывающий диэлектрическую постоянную полимера и размерности всех величин,  $\Pi$  – доля поглощенного слоями света,  $f(l_D/d)$  – коэффициент сбора генерированных носителей,  $l_D = \mu E \tau$  – дрейфовая длина носителей в электрическом поле  $E$ ,  $\mu$  – подвижность носителей,  $\tau$  – их время жизни. Вид функции  $f(l_D/d)$  дается в [7], из него следует, что при  $l_D/d > 1$  значение  $f \approx 1$ , а при  $l_D/d < 1$  значение  $f \approx l_D/d$ .

Сэндвич-ячейки готовили путем вакуумного напыления Al-электрода на свободную поверхность полимерного слоя, толщина которого в этом случае составляла 0.25–1.0 мкм. Фотовольтаические характеристики (фототок короткого замыкания  $J_{K3}$ , напряжение холостого хода  $U_{XX}$  и фактор заполнения  $FF$ ) и стационарную фотопроводимость ячеек измеряли с помощью установки с вакуумируемой камерой. Установка позволяла исследовать влияние внешнего магнитного поля  $H < 1$  кЭ (при температуре  $T = 293-350$  К), а также атмосферы различных газов на фотопроводимость и люминесценцию образцов. При исследовании люминесценции красителей в качестве инертной матрицы использовали синтезированные полиалканэфиримы (ПАЭИ) [8], отличающиеся высокой прозрачностью в видимой области, отличными пленкообразующими свойствами и диэлектрическими характеристиками. Интегральную интенсивность люминесцен-

ции измеряли при помощи фотоумножителя ФЭУ-79Б со световодом при возбуждении монохроматическим светом (спектральные линии газоразрядной ртутной лампы среднего давления ДРК-120) или лампой накаливания со стеклянными светофильтрами. Эффективность люминесценции определяли следующим образом:

$$F = \frac{L\Pi_0}{L_0\Pi}, \quad (2)$$

где  $L$  и  $\Pi$  — интенсивность люминесценции и доля поглощенного света,  $L_0$  и  $\Pi_0$  — то же для образца сравнения с известным выходом.

При исследовании спектров люминесценции использовали спектрофлуориметр «Панорама».

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Спектральные зависимости ФЭЧ в полиимидных матрицах

Рисунок 1 иллюстрирует СЭ, состоящий в значительном усилении ФЭЧ в полосе поглощения красителя Д2 (600–720 нм) в слоях композитов ПИЗ со смесью красителей Д1 + Д2 (с соотношением масс 2:3 и общим содержанием 50 мас. %) (кривая 1) по сравнению с композитом ПИЗ с отдельным красителем Д2 (кривая 2) при том же содержании, что и в смеси. При этом в полосе поглощения Д1 (400–600 нм) (рис. 1, кривая 3) СЭ выражен слабее или вообще отсутствует. СЭ наблюдается и при других соотношениях компонентов Д1 и Д2 в смеси (4 : 1, 1 : 1) при том же общем содержании. Исследование ФЭЧ композитов при различных соотношениях масс компонентов и общим содержанием показало, что максимальный СЭ наблюдается при примерно равном их соотношении и общем содержании 40–50 мас. %. При таком содержании оба красителя находятся в слое в агрегированном состоянии. Для Д1, у которого отсутствует значительное концентрационное тушение люминесценции, этот вывод подтверждается исследованием концентрационной деформации спектра люминесценции в матрице ПАЭИ [8], для Д2 — значительным концентрационным ее тушением.

При поливе композитов на нагретые подложки с последующей сушкой при 80–100°C возможно образование микрокристаллов, в том числе смешанных. Исследование СЭ для композитов ряда ПИ1, ПИ2, ПИ3, ПИ4 с одинаковым оптимальным соотношением красителей Д1 и Д2 в смеси (2 : 3) и общим содержанием 50 мас. % показало, что наибольший эффект (с отношением величин ФЭЧ в максимуме Д2 (655 нм)  $\sim 10^5$ – $10^6$ ) наблюдается в случае ПИ2, меньше (2–3 раза) для ПИ1 и ПИ3, а в композитах на основе ПИ4 — СЭ отсутствует. Поскольку именно в этом ряду (ПИ4 — ПИ1 — ПИ3 — ПИ2) возрастает способность по-

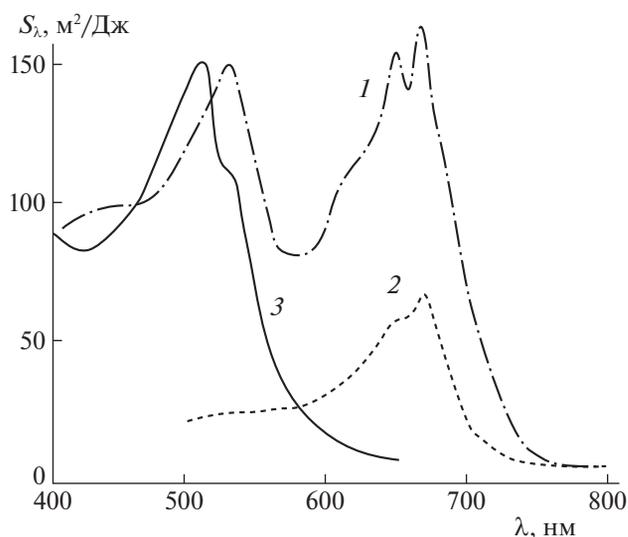


Рис. 1. Спектральные зависимости ФЭЧ для слоев композитов: 1 — ПИЗ + 20 мас. % Д1 + 30 мас. % Д2 (синергическая смесь); 2 — ПИЗ + 30 мас. % Д2; 3 — ПИЗ + 20 мас. % Д1. Положительная зарядка свободной поверхности.

лимерной матрицы к частичной кристаллизации [9], можно сделать вывод, что имеется корреляция величины СЭ с этой способностью. Следует отметить, что ряд возрастания интенсивности межцепного ЭДА-взаимодействия отличается от приведенного выше: ПИ1 — ПИ4 — ПИ2 — ПИ3, так что корреляции СЭ с этим взаимодействием не наблюдается. Таким образом, образование упорядоченных (кристаллических) областей в полимерной матрице и агрегирование (микрокристаллизация) красителей-допантов, вероятно, являются условиями возникновения СЭ.

Другая особенность проявления СЭ — подобие спектральной зависимости ФЭЧ молекулярному спектру поглощения красителей в разбавленном растворе, особенно для Д2 (максимумы 600 и 655 нм [3]), и значительное отличие ее от спектра поглощения слоя композита, для которого характерна сильная концентрационная деформация, обусловленная агрегированием красителей и рассеянием, так как оптическая плотность слоев в максимуме поглощения превышает 1. В случае отсутствия СЭ (композиты ПИ4) наблюдается подобие спектра ФЭЧ деформированному спектру поглощения объема слоя. Отсюда следует, что в условиях наблюдения СЭ основной процесс фотогенерации носителей (дырок при положительной зарядке поверхности) происходит с участием изолированных молекул Д2 в приповерхностном слое  $\Delta$ , составляющем некоторую долю от общей толщины слоя (2–3 мкм). При этом высокая величина ФЭЧ (до 300 м²/Дж) свидетельствует о том, что генерированные в слое  $\Delta$  носители

транспортируются через слой толщиной  $d = 2-3$  мкм к отрицательно заряженному ИТО-электроду, так что их дрейфовая длина в поле  $E$  равна  $l_D = \mu E \tau > 2-3$  мкм ( $\mu$  и  $\tau$  – подвижность и время жизни носителей). Эта оценка при  $E = (2-3) \times 10^5$  В/см и  $\tau < 10^{-5}-10^{-6}$  с означает, что подвижность дырок в данном случае довольно высока:  $\mu^+ > 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/(В с). Так как транспорт дырок происходит путем прыжков по донорным фрагментам ПИ, такая подвижность возможна за счет частичной упорядоченности (образование кристаллических областей) полимерной матрицы и образования микрокристаллов красителей. Ранее в [10] было показано, что, несмотря на собственную проводимость  $n$ -типа частиц красителя Д1, композиты ПИ1 – ПИ4 с этими частицами имеют выраженный  $p$ -характер фотопроводимости. Только в случае полимеров с более высоким потенциалом ионизации донорного фрагмента ( $I_D \geq 7.43$  эВ) (полиэфиримиды, карбазолилсодержащие полимеры) композиты с частицами Д1 имеют  $n$ -тип проводимости [11]. В случае кристаллизующейся матрицы (ПИ2) введение красителя Д2 и образование его частиц (микрокристаллов) приводят к улучшению транспорта дырок и существенному росту темновой проводимости слоев композитов ПИ2 + Д2, наблюдаемому по снижению максимального потенциала зарядки с ростом содержания красителя. В случае композитов ПИ1, ПИ3 и ПИ4 такого влияния не наблюдается.

Особенностью СЭ является также примерно одинаковая величина максимумов в спектре ЭФЧ в полосах поглощения Д1 (530 нм) и Д2 (655 нм), что обусловлено возможным безбарьерным переносом электронов (БПЭ) от возбужденного состояния частиц Д1\* к Д2.

Следует отметить, что слои композитов, сенсублизированные синергической смесью красителей, на спаде полосы поглощения имеют чувствительность  $\sim 1-10$  м<sup>2</sup>/Дж в ближней ИК-области спектра (до 800–900 нм). ФЭЧ в ИК-области, вероятно, обусловлена образованием КПЗ красителя с донорными фрагментами ПИ, так как край полосы поглощения самого Д2 находится при 720 нм [3]. Известно, что красители из класса терриленимидов и периленимидов служат эффективными электронными акцепторами с высоким средством  $E_a \geq 2$  эВ, способными принять и стабилизировать более одного электрона. Образование КПЗ усиливается в синергической смеси, так как оба красителя являются акцепторами.

#### *Квантовый выход фотогенерации носителей*

Квантовый выход фотогенерации носителей  $\beta$  и его полевую зависимость определяли по формуле (1) в электрофотографическом режиме, считая функцию сбора  $f \approx 1$ , так как дрейфовая длина

$l_D > d$ , как было показано выше. Обнаружено, что в композите ПИ2, допированном синергической смесью красителей, квантовый выход фотогенерации в максимуме поглощения Д2 (655 нм) выше, чем для простого композита ПИ2 + Д2, в то время как в максимуме Д1 (530 нм) отличие гораздо меньше. Степенная полевая зависимость  $\beta(E) \sim E^n$  ( $n > 1$ ) свидетельствует о том, что фотогенерация носителей происходит в результате термополевой диссоциации ион-радикальных пар (ИРП). В рамках модели Онзагера [12] можно оценить величину начального разделения в ИРП ( $r_0$ ) и их выход  $\Phi_0$ . Эти оценки показывают, что СЭ проявляется не только в росте величин ФЭЧ и  $\beta$  в максимуме поглощения Д2 (655 нм), но и начального разделения  $r_0$  (до 4.7–5.0 нм). В то же время величины  $r_0$  и  $\Phi$  в максимуме поглощения Д1 (530 нм) мало отличаются от соответствующих величин для композита ПИ2+Д1. Максимальная величина  $\beta$  для композитов с синергической смесью красителей составляет  $\beta = 10^{-1}$  ( $E = 2.4 \times 10^5$  В/см). Однако, если учесть, что фотогенерация происходит в поверхностном слое  $\Delta < d$ , как было указано выше, квантовый выход фотогенерации в этом слое будет в несколько раз выше (в  $d/\Delta$  раз) и приближается к значению  $\beta = 0.5-0.6$ , что указывает на почти предельную эффективность фотоэлектрического преобразования в этом слое.

#### *Фотовольтаический эффект и фотопроводимость*

Для сэндвич-ячеек с (Al, ИТО)-электродами и активным слоем на основе композитов ПИ2 с синергической смесью красителей Д1 и Д2 обнаружен и исследован фотовольтаический (ФВ) эффект. В отличие от ячеек на основе композитов ПИ2 + Д1 наблюдается панхроматическая чувствительность ячеек во всей видимой области спектра 400–700 нм. Взаимное усиление действия двух красителей (СЭ) наблюдается и для ФВ-ячеек, хотя в этом случае величины максимумов ФЭЧ ( $J_{кз}/I$ , где  $J_{кз}$  – фототок короткого замыкания,  $I$  – энергетическая интенсивность возбуждения) для двух красителей (530 и 655 нм) не равны, и их соотношение зависит от способа возбуждения: при возбуждении через прозрачный ИТО-электрод максимум 530 нм (Д1) выше, а при возбуждении через частично прозрачный Al-электрод (с пропусканием  $T \approx 1-3\%$ ) – выше максимум при 655 нм (Д2). Такое перераспределение (асимметрия) связано с дополнительным вкладом фотогенерации на интерфейсах электродов с активным полимерным слоем в ФВ-эффект (электродные реакции). Как показывает рассмотрение взаимного расположения НВМО Д1 и Д2, ВЗМО для ПИ2 и работ выхода для электродов

(энергетической диаграммы) при возбуждении через ИТО-электрод выгоден процесс фотогенерации электронов на частицах Д1 с последующей нейтрализацией образовавшейся дырки электроном из ИТО-электрода (электродная реакция). При возбуждении через А1-электрод выгодна фотогенерация дырок при возбуждении в полосе Д2 в результате перехода фотоэлектрона с Д2\* на А1-электрод (тоже электродная реакция). Разумеется, в обоих случаях имеется и объемная фотогенерация носителей путем термодиффузионной диссоциации ИРП, о которой упоминалось выше. Поскольку, в отличие от электродных реакций, диссоциация ИРП — магниточувствительный процесс (магнитный спиновый эффект сверхтонкого диапазона [13]), наблюдение влияния магнитного поля ( $H < 1$  кЭ,  $T = 293–350$  К) на фотопроводимость слоев композитов при различных условиях возбуждения позволяет оценить вклад объемных и электродных механизмов фотогенерации. Действительно, при возбуждении через ИТО-электрод влияние магнитного поля наблюдается только в полосе Д2 (когда главным является вклад объемной фотогенерации) и отсутствует в полосе Д1, когда главный механизм фотогенерации — электродная реакция, как указано выше.

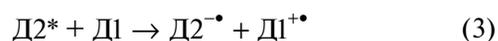
При возбуждении через ИТО-электрод в полосе Д1 (400–620 нм) максимальная величина  $J_{кз}/I$  составляет 2.5 мА/Вт, при возбуждении через А1-электрод в полосе Д2 (620–720 нм) величина  $J_{кз}/I \approx 0.2–0.3$  мА/Вт, а при учете пропускания А1-электрода ( $T = 1.2\%$ ), соответственно  $J_{кз}/I = 16.7–25$  мА/Вт. Измеренные значения фактора заполнения ( $FF = 0.25$ ) и напряжения холостого хода  $U_{хх} = 1.2$  В (полярность +А1, –ИТО) позволяет определить максимальную энергетическую эффективность конверсии в видимой области  $\eta = (J/I) \times FF \times U \approx 0.07–0.08\%$  при возбуждении через ИТО-электрод в полосе Д1 (450–550 нм) и  $\eta \approx 0.5–0.7\%$  при возбуждении через А1-электрод в полосе Д2 (620–720 нм) (с учетом пропускания А1-электрода).

Обнаружен значительный (на порядок величины) рост фототока короткого замыкания при умеренном нагреве (на 30–40 К) (в том числе за счет неактивного ИК-света источника — лампы накаливания) с энергией активации 0.8–1.2 эВ. Так как цикл нагрев–остывание приводит к частичному необратимому снижению исходной величины фототока (как это происходит при наблюдении кинетики термостимулированных токов [14]), есть основание полагать, что наблюдаемый термостимулированный фототок также частично обуслов-

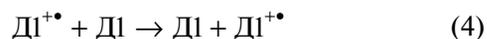
лен фото- и термодиффузионным стимулированием пуль-френкелевских пар, образующихся на границе частиц красителей с полимером, как и в [15].

#### Механизм синергического эффекта

Обнаружено, что концентрационное тушение выхода люминесценции Д2 сопровождается аналогичным снижением квантового выхода фотогенерации носителей тока в композитах ПИ + Д2, причем обе зависимости коррелируют с вычисленным концентрационным снижением числа изолированных молекул. Так как в композитах ПИ + Д2 наблюдается полное тушение люминесценции красителя, ее концентрационное тушение изучено в композитах инертного (нефотопроводящего) полимера (полиалканэфиримида (ПАЭИ [8])). Это позволяет связать концентрационное тушение  $L$  и  $\beta$  с образованием агрегатов красителя. В композитах ПИ с синергической смесью красителей при образовании смешанных агрегатов концентрационное снижение величины  $\beta$  устраняется. Таким образом, в смешанных агрегатах красителей изолированные молекулы Д2 участвуют в процессе фотогенерации дырок в ПИ, даже несмотря на то, что они отделены от донорных фрагментов полимера ПИ молекулами Д1. Это означает, что перенос электрона к Д2\* от ПИ происходит с участием молекул Д1 агрегата с последующей перезарядкой образующегося заряженного состояния Д1+ и выходом его к поверхности частицы, граничащей с полимером (интерфейсу):



(перенос электрона в объеме агрегата),



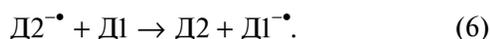
(транспорт заряда и перезарядка на и интерфейсе),



(генерация дырки в полимере).

Процессы (3)–(5) представляют собой схему последовательного переноса электрона от ПИ к Д2\* через молекулы Д1, который и является механизмом синергического эффекта. Выигрыш при этом состоит в устранении концентрационного тушения выхода фотогенерации при высоком содержании красителя Д2. Для доказательства наличия процесса переноса электрона от Д1 к Д2\* (3) изучены тушение люминесценции Д2 и фотогенерация носителей в композитах ПАЭИ со смесью красителей. Обнаружено тушение люминесценции Д2 для различных его концентраций (от самых низких, когда агрегирование отсутствует, до самых высоких) в присутствии постоянной концентрации молекул Д1 (20 мас. %), обусловленное процессом переноса электрона (3). Это тушение растет с ростом содержания Д2, но зна-

чительно превосходит концентрационное тушение для композитов ПАЭИ + Д2. Процесс фотопереноса электрона (3) приводит к фотогенерации носителей тока и ФЭЧ для этих композитов как в полосе Д1, так и в полосе Д2 с гораздо более низкими значениями величин, чем для композитов ПИ. При этом меняется и тип проводимости: вместо дырочной для композитов ПАЭИ наблюдается электронная (*n*-тип), причем для синергической смеси дрейфовая длина электронов, определяемая из полевых зависимостей  $\beta(E)$  (1) возрастает. Это позволяет предположить, что в смешанных агрегатах происходит эффективный безбарьерный транспорт электронов не только между одинаковыми, но и разными молекулами красителей:



Смешанный транспорт электронов, вероятно, определяется особенностью смеси красителей, имеющих практически одинаковые значения сродства: первые потенциалы электрохимического восстановления для Д1 и Д2 составляют  $-0.85$  В и  $-0.83$  В, соответственно [3]. Это объясняется тем, что, несмотря на различную степень сопряжения в них, величина сродства определяется одними и теми же дикарбоксимидными группами, стабилизирующими перенесенный электрон. Следовательно, перенос электрона между ними (3) происходит без энергетического барьера ( $\Delta E = 0.02$  эВ, что меньше единиц  $kT$ ), а стало быть, возможен эффективный транспорт электронов в смешанных агрегатах. Таким образом, в композитах ПИ с синергической смесью подвижны не только дырки в частично кристаллизующейся полимерной матрице, но и электроны вдоль проводящей цепочки агрегатов. Это, в свою очередь, приводит к улучшению и дырочного транспорта, так как неподвижные электроны на интерфейсе агрегатов с полимером служат эффективными центрами захвата дырок (кулоновские ловушки). Следует отметить, что в схему превращений (3)–(5) не включен процесс переноса электрона от полимера к возбужденным частицам (агрегатам, молекулам) Д2\* ввиду его невысокой эффективности. Отдельное исследование этого процесса по тушению люминесценции Д2\* донорными фрагментами ПИ в тройном композите ПАЭИ + Д2 + ПИ с варьируемым содержанием ПИ и постоянном содержании Д2 ( $C = 0.5$  мас. % и  $C = 50$  мас. %) показало, что величина тушения следует закону Перрена (не Штерна–Фольмера) от содержания

ПИ с расстоянием переноса  $R \sim 1.0$  нм, что намного меньше начального разделения в ион-радикальных парах (ИРП) в условиях наблюдения СЭ ( $r_0 = 4.7\text{--}5.0$  нм).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При сенсбилизации (допировании) слоев фотопроводящих ПИ смесью двух красителей риленового ряда с целью получения панхроматической чувствительности обнаружено значительное (в 5–6 раз) усиление ФЭЧ (до  $300 \text{ м}^2/\text{Дж}$ ) и квантового выхода фотогенерации заряженных носителей в полосе поглощения длинноволнового красителя Д2 (с поглощением 600–720 нм) в присутствии коротковолнового Д1 (с поглощением 400–600 нм) (синергический эффект (СЭ)). Установлено, что в условиях СЭ наблюдаются также увеличение дрейфовой длины носителей и улучшение генерационных параметров ион-радикальных пар (начального разделения  $r_0$  до 4.7–5.0 нм и выхода  $\Phi_0$ ) в полосе поглощения Д2.

Показано, что появление СЭ связано с участием в процессе фотогенерации изолированных (неагрегированных) молекул Д2, образующихся в результате частичной кристаллизации полимерной матрицы и возникновения смешанных агрегатов (микрорекристаллов) красителей. При этом отдельные молекулы Д2 изолированы внутри частиц Д1 (система гость–хозяин) или чередуются с молекулами Д1 в смешанных микрорекристаллах (стопкообразная упаковка). Выявлена высокая эффективность фотогенерации носителей в условиях СЭ (квантовый выход до 0.5–0.6 в узком генерационном слое).

Сделан вывод, что механизмом СЭ является эффективный последовательный перенос электрона с донорного фрагмента ПИ на возбужденную молекулу Д2\* через частицы Д1 в качестве промежуточного звена, в то время как прямой перенос электрона с ПИ на Д2\* малоэффективен (расстояние переноса не превышает 1 нм).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rumyantsev B.M., Berendyaev V.I., Tsegel'skaya A.Yu., Kotov B.V. // Mol. Cryst. & Liq. Cryst. 2002. V. 384. С. 61.
2. Румянцев Б.М., Берендяев В.И. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 4. С. 48.
3. Holtrup F.O., Muller G.R.J., Quante H. et al. // Chem. Eur. J. 1997. V. 3. P. 219.
4. Котов Б.В., Берендяев В.И., Румянцев Б.М. и др. // Докл. РАН. 1999. Т. 367. № 1. С. 81.
5. Котов Б.В. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2709.

6. *Langhals H., Demmig S.* // Chem. Ber. 1988. V. 121. P. 225.
7. *Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.Г.* Сенсibilizированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. 63 с.
8. *Нурмухаметов Р.Н., Берендяев В.И., Волкова Л.В. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2010. Т. 77. № 4. С. 563.
9. *Котов Б.В., Капустин Г.В., Чвалун С.Н. и др.* // Высокотемпературная химия. 1994. Т. 36. № 12. С. 1972.
10. *Rumyantsev B.M., Berendyaev V.I., Tsegel'skaya A.Yu. et al.* // Synth. Metals. 2005. V. 152. P. 85.
11. *Kuvshinsky N.G., Komko V.M., Kosijung S.E.* // Mol. Phys. 1991. V. 73. № 4. P. 805.
12. *Onsager L.* // Phys. Rev. 1938. V. 54. № 5. P. 554.
13. *Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М.* Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 294 с.
14. *Поуп М., Свенберг Ч.* Электронные процессы в органических кристаллах, т. 1, пер. с англ. М.: Мир, 1985. С. 503–512.
15. *Румянцев Б.М., Берендяев В.И.* // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 5. С. 18.