

УДК 541.67.535.215.541.147

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ*****В. С. Мыльников*****ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение	78
II. Низкомолекулярные органические полупроводники	79
III. Электрические свойства органических полупроводниковых полимеров	81
IV. Фотополупроводниковые свойства органических полимеров	85
V. Некоторые выводы и перспективы	93

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время органическими полупроводниками называют органические соединения, содержащие системы сопряженных кратных связей; проводимость таких веществ имеет электронный характер, экспоненциально увеличивается с ростом температуры и по величине, как правило, оказывается больше, чем для обычных органических соединений.

За последние 10 лет, наряду с продолжающимися во все увеличивающемся масштабе исследованиями полупроводниковых свойств низкомолекулярных органических соединений, появилось значительное число работ по синтезу и исследованию нового класса органических полупроводников — макромолекулярных соединений. Проявление повышенного интереса к полупроводниковым полимерам обусловлено, с одной стороны, успехами физики и техники неорганических полупроводников, которые поставили вопрос о создании новых материалов с полупроводниковыми свойствами, а с другой стороны, — успехами синтеза полимеров с разнообразными физико-химическими свойствами, обеспечивающими широкое применение полимеров в технике. Заманчивая возможность моделирования и более глубокого понимания отдельных биофизических процессов, протекающих, как правило, в сложных макромолекулярных системах, несомненно, также стимулирует развитие физики электронных явлений в органических полимерах.

В предлагаемом обзоре рассматриваются основные экспериментальные и теоретические данные, имеющиеся к настоящему времени по органическим полупроводниковым полимерам, природа проводимости в которых носит электронный, а не ионный характер. Поскольку путеводной нитью для понимания природы полупроводниковых процессов в полимерах служат представления, полученные при изучении низкомолекулярных полупроводников, целесообразно в начале обзора кратко перечислить основные сведения по физике органических низкомолекулярных полупроводников без приведения подробной библиографии по этому вопросу. Далее рассмотрены электрофизические свойства и особенно фотоэлектрические процессы в органических полупроводниковых полимерах.

Выделение фотоэлектроники органических полимеров в самостоятельный параграф обусловлено новизной этого вопроса (история его насчитывает не более 5 лет) и отсутствием каких-либо обзоров по этому материалу. Обзор преследует цель познакомить читателя с физическими аспектами проблемы органических полимерных полупроводников.

II. НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Для низкомолекулярных органических полупроводников (красители, ароматические углеводороды) к настоящему времени экспериментально установлены следующие основные закономерности¹⁻⁸:

1. Темновая проводимость (σ_T) изменяется с температурой (T) по закону

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp(-E_T/2kT)^* \quad (1)$$

где σ_0 — константа для данного полупроводника; k — постоянная Больцмана; E_T — термическая энергия активации темновой проводимости. E_T обычно изменяется от 0,5 до 3 eV, а значения σ_T при комнатной температуре меняются в широких пределах от 10^{-1} до 10^{-20} ом⁻¹ см⁻¹. Термическая энергия активации темновой проводимости совпадает с энергией длинноволнового спада кривых оптического поглощения и уменьшается с увеличением числа π -электронов в молекуле.

2. Закон Ома, как правило, выполняется до напряженностей 10^3 В/см, а дальше ток растет быстрее, чем увеличивается напряженность.

3. Полиморфные модификации одного и того же соединения обладают существенно разными величинами проводимости и ее энергии активации и различными знаками носителя заряда^{9, 10}. Имеются сведения об анизотропии проводимости (антрацен) в различных кристаллографических направлениях.

4. Проводимость увеличивается при увеличении давления до 100 кг/см², а дальше, как правило, изменяется мало.

5. Подвижности носителей в органических низкомолекулярных веществах обычно очень малы (< 1 см²/В·сек). Отметим, что данных о холловской подвижности для органических полупроводников чрезвычайно мало в связи с трудностями измерения эффекта Холла, обусловленными высокоомностью соединений, а возможно, и спецификой механизма проводимости в них. В последнее время начал применяться импульсный метод измерения подвижности в ячейке типа «сэндвич». Этим методом для антрацена установлено, что подвижность увеличивается с понижением температуры; это свидетельствует о возможности применения зонной модели, где такая зависимость обуславливается понижением концентрации рассеивающих центров с уменьшением температуры.

6. Примеси и дефекты оказывают существенное влияние на полупроводниковые свойства органических полупроводников, хотя в экспериментальных данных разных авторов имеются большие расхождения.

7. Коэффициент термо-э.д.с. не зависит от температуры, что, по мнению ряда авторов, свидетельствует о независимости концентрации свободных носителей от температуры.

8. Спектры фотопроводимости, особенно в тонких слоях, и спектры фото-э.д.с. обычно имеют большое сходство со спектрами поглощения. На толстых слоях наблюдается уменьшение фотоэлектрической чувст-

* Вид показателя экспоненты зависит от механизма, принимаемого для проводимости.

вительности в максимуме поглощения. Ряд опытных данных указывает на необходимость наличия развитой поверхности или дефектов для появления фотопроводимости. Указанные зависимости свидетельствуют о том, что носители заряда образуются либо на поверхности, куда диффундирует экситон, либо при одновременном взаимодействии молекулы с двумя фотонами или двумя экситонами.

9. Релаксация фотоэффекта характеризуется широким набором времен от 10^{-6} сек. до десятков минут.

10. Фотопроводимость (σ_f) увеличивается экспоненциально с ростом температуры (T) по закону

$$\sigma_f = \sigma_0 \exp(-E_f/kT) \quad (2)$$

где σ_0 — константа для данного полупроводника; E_f — термическая энергия активации фотопроводимости. Величина E_f обычно составляет 0,1—0,3 eV, что свидетельствует о наличии связанных состояний, с которых носители термически активируются, чтобы передвигаться в приложенном электрическом поле. Природа этих состояний окончательно не ясна.

11. Возможна инжекция носителей тока в органический кристалл из различных электродов.

12. Знак световых и темновых носителей у большинства исследованных органических полупроводников дырочный.

13. Пары и газы существенно изменяют проводимость и фотоэлектрическую чувствительность полупроводников.

14. Квантовый выход фотоэффекта невелик (10^{-1} — 10^{-7} эл/квант).

15. В слабом магнитном поле наблюдается изменение фотопроводимости^{11, 12}.

16. Возможность создания комплексов с переносом заряда позволяет в широком диапазоне варьировать электронные параметры полупроводников.

17. На основании перечисленных выше экспериментальных данных полупроводниковый механизм проводимости в низкомолекулярных органических соединениях обычно связывают с перекрытием волновых функций π -электронов соседних молекул. При этом обычно рассматриваются два основных подхода. Одни авторы пытаются применить к органическим полупроводникам зонную модель, которая хорошо описывает электронные явления в неорганических полупроводниках. Другие отстаивают «эстафетный» или «прыжковый» механизм проводимости. Специфика молекулярных органических полупроводников состоит в том, что в таких кристаллах силы взаимодействия между отдельными молекулами (силы Ван-дер-Ваальса) значительно меньше сил взаимодействия между составными частями каждой молекулы, чем обуславливается сохранение индивидуальности каждой молекулы в решетке кристалла. Это определяет экситонный характер поглощения света в таких системах, а в кристалле образуются узкие зоны синглетных и триплетных состояний. Указанные экситонные состояния хорошо описываются молекулярными волновыми функциями, а не одноэлектронными функциями Блоха, на которых основывается зонная теория. Экситоны являются нейтральными образованиями и могут рассматриваться только как промежуточные состояния при образовании свободных носителей. Для проводимости же существенны такие состояния, когда мигрирующий по кристаллу электрон можно представить связанным с одной из молекул или недостающим в ней. Природа таких состояний обуславливается спецификой решетки конкретного органического полу-

проводника. Аналогичные представления, по-видимому, справедливы и для высокомолекулярных органических полупроводников, к рассмотрению которых мы переходим.

III. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Проводимость органических полупроводниковых полимеров увеличивается с температурой по экспоненциальному закону (1). Исторически одними из первых сообщений о полупроводниковых органических полимерах были сообщения о материалах, полученных пиролизом. Электропроводность пиролизированных полимеров впервые наблюдал Кметко на основе термообработанного целлофана¹³ и Уинслоу с сотрудниками при пиролизе полидивинилбензола и поливинилиденхлорида^{14, 15}.

При нагревании органических соединений до 400—650° образуются высокомолекулярные соединения из высоконенасыщенных молекул ароматической структуры¹⁶. По мере дальнейшего повышения температуры образуются большие сетчатые плоскости атомов, упакованные в довольно случайные пачки, которые при очень высоких температурах (3200°) конденсируются в большие плоскости высокого порядка, образуя структуру графита. Графит, таким образом, можно рассматривать как предельный случай полупроводящего полимера. Следует отметить, что несмотря на довольно подробное изучение этих соединений в настоящее время не предложено вполне удовлетворительных механизмов изменения их электрических свойств при изменении строения и обработки¹⁷. Вещества, получаемые обработкой при температуре выше 1200°, обычно относят к полимерному углероду. Полимерный углерод является при комнатной температуре полупроводником *n*-типа с очень узкой запрещенной зоной (0,07—0,01 eV). Тип проводимости меняется с температурой, что может быть связано с присутствием в полимерной сетке краевых углеродных атомов, имеющих ненасыщенную валентность. За счет этой ненасыщенной валентности возможен отрыв электронов от внутренних углеродных атомов и образование дырочных носителей тока^{18, 19}.

Вещества, получаемые термической обработкой при температурах до 1200°, обычно относят к пирополимерам. Их характерной особенностью является, как правило, узкая запрещенная зона. В настоящее время созданы пирополимеры с удельной проводимостью в диапазоне от полуметаллов до диэлектриков (10^3 — 10^{-13} ом⁻¹ см⁻¹), с характером проводимости *n*- и *p*-типа и с подвижностями, изменяющимися от 10^{-6} до 100 см²/В·сек²⁰.

Особый интерес представляют пирополимеры, полученные из органических соединений, содержащих атомы кислорода, азота, хлора и т. п. Одними из первых полупроводниковых полимерных материалов, которым посвящено большое число работ, являются соединения, полученные на базе полиакрилонитрила²¹. Результаты исследований²¹⁻²⁷ дают основание полагать, что электропроводность пиролизированного полиакрилонитрила определяется ионной и электронной составляющими. Ионная составляющая, обуславливающая проводимость исходного полимера, преобладает в образцах, обработанных при 150—300°, и уменьшается с повышением температуры обработки. При этом электронная составляющая увеличивается, что объясняется ростом системы сопряженных двойных связей. Повышение электропроводности в процессе обработки при 400° связано с увеличением эффективной подвижности носителей тока, а не их концентрации. На основании исследования

температурной зависимости электропроводности и термо-э.д.с. сделан вывод, что области полисопряжения в образцах полиакрилонитрила с низкой температурой обработки обладают свойствами примесного полупроводника, а по мере повышения температуры обработки они приобретают полуметаллические свойства. При этом неспаренные электроны, проявляющиеся в спектрах ЭПР, играют роль донорной примеси²⁸⁻³⁰. Установлено, что величина и температурная зависимость электропроводности в основном определяются активационным перескоком между областями полисопряжения, а термо-э.д.с. в большей степени является характеристикой областей полисопряжения. Оценка подвижности носителей заряда дает величину порядка $10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$. Эти результаты получены в предположении применимости зонной теории. Хотя правомочность применения зонной модели к органическим полимерам в настоящее время не обоснована, эксперимент показывает, что для полиакрилонитрила ее аппарат позволяет получить довольно стройную картину механизма переноса зарядов. Интересны, в частности, работы^{31, 32}, в которых изучалось влияние всестороннего давления и растяжения на сопротивление и термо-э.д.с. волокон полиакрилонитрила. Показано, что с увеличением давления концентрация свободных носителей остается неизменной, а энергия активации электропроводности уменьшается. Отсюда следует, что изменение электропроводности с температурой определяется активационным характером подвижности и связано с величинами потенциальных барьеров, разделяющих области с делокализованными электронами. Продольное растяжение, увеличивая расстояние между молекулами, должно привести к повышению потенциальных барьеров, а следовательно, к уменьшению подвижности носителей тока и к увеличению сопротивления, что и наблюдалось на опыте. В работах^{33, 34} показано, что электрофизические свойства пиролизованных волокон полиакрилонитрила определяются адсорбированными на их поверхности газами; это заставляет критически относиться к результатам, полученным на воздухе.

Результаты, полученные на пиролизованных полимерах, должны в принципе трудно поддаваться интерпретации, так как обычно строение получаемых продуктов плохо известно, а температурная обработка, безусловно, должна привести к появлению новых трудноконтролируемых образований примесного характера. В этой связи интересны сообщения об изменении электрофизических свойств полиакрилонитрила в процессе его обработки ИК излучением^{35, 36}.

Большая группа работ Берлина с сотрудниками и других авторов посвящена изучению электрофизических и магнитных свойств полимеров, представляющих ациклические сопряженные системы (поливинилены)³⁷⁻⁴⁶ и полимеров с ароматическими кольцами в цепи сопряжения⁴⁷⁻⁵⁶. Авторы изучали зависимость проводимости от температуры, ее связь с парамагнитным поглощением и структурой полимера. Большинство исследованных ими полимеров в виде порошков были достаточно высокоомны ($\sigma_T < 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) и обнаруживали сигнал электронного парамагнитного поглощения с g -фактором свободного электрона. Несмотря на большое число работ по исследованию связи между сигналом ЭПР и электрофизическими свойствами высокосопреженных полимеров^{37-39, 50-72}, в настоящее время связь между носителями тока и концентрацией парамагнитных центров недостаточно ясна. Блюменфельд и Бендерский считают, что сигнал ЭПР и электропроводность обусловлены созданием полярных комплексов с переносом заряда либо между двумя соседними молекулами, либо при захвате заряда несовершенствами кристалла⁵⁷⁻⁶⁴. Другой подход основан на

гипотезе Берлина⁶⁵⁻⁶⁸, считающего, что в процессе синтеза или последующей обработки образуются высокомолекулярные фракции, содержащие стабильные двойные радикалы, которые служат источниками носителей тока.

Многие авторы изучали вопрос о степени влияния надмолекулярной (кристалличность, упорядоченность и т. п.) и молекулярной (химическое строение собственно макромолекулы) структуры полимеров на их полупроводниковые свойства. Как правило, электропроводность увеличивается при увеличении числа π -электронов в молекуле и при введении в цепь электроно-донорных атомов⁷³⁻⁷⁷. Введение в макромолекулу групп или гетероатомов, прерывающих сопряжение, приводит к уменьшению электропроводности за счет повышения энергии ее активации^{50, 53, 78-84}. На примере полифенилацетилена показано, что энергия активации темновой проводимости не зависит от молекулярного веса и совпадает с максимумом свечения в спектрах люминесценции^{61, 62}. Это свидетельствует о рождении носителей путем термической ионизации центров свечения.

Однако электрические свойства полимеров зависят не только от степени сопряжения в макромолекуле, но и от физической структуры полимера. Хатано и Камбара показали, что кристаллический полиацетилен имеет сопротивление на 5—8 порядков меньше, чем аморфный^{85, 86}. Правда, в этой работе, по-видимому, одновременно имело место и изменение содержания кислорода. На ряде хелатных полимеров показано, что электрические свойства этих веществ определяются, в первую очередь, степенью упорядоченности полимера и характером электронных взаимодействий в них, а не строением отдельной макромолекулы^{87, 88}. Введение в макромолекулу групп, способствующих изгибу и тем самым более плотной упаковке, приводит к увеличению проводимости^{54, 87, 89, 90}. В ряде работ отмечена анизотропия проводимости по отношению к оси расположения макромолекул^{28, 29, 31, 91, 92}, увеличение проводимости с ростом давления⁹³⁻⁹⁵ и существенное влияние на электропроводность адсорбированных паров и газов, особенно кислорода^{42, 87, 96-101}. Влияние кислорода на электропроводность сводится или к изменению концентрации носителей тока, или к модулированию высоты потенциальных барьеров между макромолекулами или областями полисопряжения. Отметим также, что для большинства высокоомных полимерных полупроводников обнаружена линейная зависимость (компенсационный эффект) между энергией активации E_T и логарифмом предэкспоненциального множителя σ_0 в формуле (1)^{48, 57, 58, 102, 103}. В работах Сажина с сотрудниками проведено исследование температурной зависимости электропроводности и влияния на нее надмолекулярной структуры для ряда полимерных диэлектриков¹⁰⁴⁻¹⁰⁷.

Большую группу органических полимеров с полупроводниковыми свойствами представляют соединения, содержащие металлоциклы в основной цепи. Полифталоцианины меди синтезированы Эпштейном и Вилди^{108, 109}. Удельное сопротивление полимера при комнатной температуре на 10 порядков ниже, чем у неполимерного фталоцианина меди и составляет 10^7 — 10^8 ом·см. В этой работе интерес представляет измерение эффекта Холла, дающего возможность получить ценные данные о механизме проводимости. Установлено, что изменение сопротивления с температурой термически необработанного полифталоцианина обусловлено как изменением подвижности, так и изменением концентрации носителей заряда. Величина подвижности составляла 10 см²/В·сек и интересна тем, что получена прямым методом (эффект Холла). Обычно же для полимеров косвенные методы оценки подвижности дают зна-

чения на много порядков ниже. Следует отметить, что и прямые методы измерения подвижности (метод транзита) также дают низкие подвижности порядка 10^{-3} — 10^{-4} $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$ в полимерах¹¹⁰. Постоянная Холла для термически обработанного при 450° полифталоцианина не изменялась с температурой, что говорит о постоянстве концентрации носителей тока. Тогда энергию активации электропроводности можно приписать энергии активации подвижности.

Берлин, Франкевич и другие также исследовали полифталоцианины^{96, 97, 111–114}. Авторы установили сильное влияние вакуумирования и кислорода на электрофизические свойства образцов и даже предложили метод по определению подвижности носителей тока в полимерах, состоящий в одновременном измерении количества десорбируемых акцепторных молекул и электропроводности полимера⁹⁶. По их данным, полифталоцианин меди является полупроводником *n*-типа с подвижностью 10^{-2} $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$ и концентрацией носителей тока 10^{18} — 10^{19} см^{-3} .

Полимерные хелатные материалы с полупроводниковыми свойствами получены также на основе тетрацианэтилена^{115–127}. Применяя методику измерения электропроводности на высоких частотах, для них удалось показать, что сопротивление и энергия активации электропроводности уменьшаются с увеличением частоты. Это приводит к выводу о необходимости учета барьеров между макромолекулами при рассмотрении механизма проводимости^{119–121}. Полимерные хелатные соединения являются одними из наиболее перспективных материалов для применения в технике. В полимерах координационного типа следует ожидать высоких подвижностей и размазывания энергетических уровней в широкие зоны. Полупроводниковые полихелаты синтезированы на основе ферроцена^{16, 48, 128–131}, поливинилового спирта¹³² и других соединений^{77, 133–144}.

Большую группу полупроводниковых полимеров составляют соединения с сопряженными тройными или кумулированными связями в основной цепи^{145–163}. В работах^{146, 152, 153} получен и изучен полиин, представляющий собой черный порошок, содержащий 98% углерода, сохраняющий структуру полиацетилена до 200° . Полимер обладает электронной проводимостью, при этом донорами являются атомы меди, включенные в углеродную молекулярную цепь полиалленовой структуры. При повышении температуры обработки полимер меняет тип проводимости, что, по мнению авторов, вызвано термической диссоциацией и отщеплением атомов меди и водорода от углеродной цепи. При этом концевые углеродные атомы выступают в роли акцептора электрона. Изучение ИК спектров и данных рентгеноструктурного анализа^{147–153} показало, что исследованные углеродистые продукты конденсации ацетиленов представляют собой открытые формы углерода, в которых прямолинейные макромолекулы полииновой и частично кумуленовой структуры собраны в молекулярные пачки параллельных цепочек углерода. Часть макромолекул «сшита» в пространственно неупорядоченную сопряженную полиеновую структуру. Исследование электрофизических свойств исходных и термически обработанных производных полиина, обладающих структурой агрегированных в пачки параллельных молекулярных цепей с высокой азимутальной упорядоченностью^{148, 149} показало, что эти вещества также являются полупроводниками^{153–163}.

Радиационно-термическое воздействие на полимеры, по-видимому, является перспективным путем получения материалов с полупроводниковыми свойствами^{92, 164, 165}. Таким образом, в частности, получены полупроводниковые материалы на основе полиэтилена^{70, 98, 165–169} с про-

водимостью от 10^{-14} до $10^2 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и энергией ее активации от 0 до 1,5 eV и дифференциальной термо-э.д.с. от 1 до 500 $\mu\text{V}/\text{град}$. Закон Ома выполняется до напряженностей 10^3 V/см . На границе полиэтилена низкого давления и полиэтилена радиационно-термически обработанного получен $p-n$ -переход с коэффициентом выпрямления 10 в области 400—600 mV¹⁶⁵. Для механизма проводимости принимается модель, в которой области полисопряжения длиной 50—100 Å чередуются с барьерами толщиной 5—20 Å, определяющими энергию активации проводимости⁹⁸. Выпрямление тока отмечено также на границе полиэтиленовых кристаллов с металлами¹⁷⁰.

Большие возможности получения полимеров с низким сопротивлением открываются при создании комплексов с переносом заряда между полимером и электроно-донорными молекулами^{98, 102, 168, 169, 171—185}, в результате чего проводимость таких систем на 4—6 порядков превышает проводимость исходного полимера. Кроме указанных выше соединений, получены и изучаются полупроводниковые материалы на основе полидифенилдиацетилена¹⁸⁶, полипирролов¹⁸⁷, полибутадиена¹⁸⁸, полиазофениленов¹⁸⁹, полианилина^{190, 191}, поливинилацетата¹⁹² и многих других материалов^{103, 193—199}. Можно указать на ряд обзорных работ, в которых рассматриваются темновые полупроводниковые свойства органических полимеров^{16, 99, 102, 200—208}. Отметим еще, что протеины и нуклеиновые кислоты, как показывает ряд работ^{209—224}, на которых здесь нет возможности подробно останавливаться, также обладают весьма специфическими электрическими свойствами полупроводникового типа.

IV. ФОТОПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Если число работ, в которых изучаются электропроводность, термо-э.д.с и ЭПР органических полимеров, достаточно велико, то сообщения о фотоэлектрических явлениях в органических макромолекулярных соединениях появились только в последние 5 лет и относительно немногочисленны. Следует подчеркнуть, что изучение фотоэлектрических процессов в полимерах дает более полное представление об электронных явлениях в таких системах по сравнению с данными, которые получают на основе изучения электропроводности, так как световой луч позволяет зондировать строго определенные энергетические состояния электронов. Кроме того, в круг объектов включаются фотополупроводники, которые в темноте являются изоляторами. Последние материалы представляют особый интерес для электрофотографии, которую в настоящее время можно считать единственной областью техники, где органические фотополупроводники с их специфическими технологическими свойствами уже сейчас нашли реальное практическое применение. Показательно, что число патентов по электрофотографическим слоям из органических материалов непрерывно растет. Обзор этой патентной литературы сделан Сидаравичюсом²²⁵ и Ньюменом^{226, 227}. Наиболее распространенными являются электрофотографические слои из поливинилкарбазола. Однако изучение их физических параметров показало, что они уступают в 100 раз по чувствительности слоям из неорганических материалов (селен, сенсibilизированная окись цинка)^{228—232}. Вместе с тем, у них отмечается высокая разрешающая способность (отсутствие зерна), более высокая контрастность, чем на селене, нетребовательность к материалу и размеру подложки, технологичность и ряд других преимуществ. Следует отметить, что перспективным направлением для повышения электрофотографической чувстви-

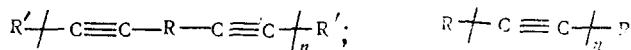
тельности слоев из органических полимеров является введение в полимер химических сенсibilизаторов²³³ и поиск новых материалов^{234, 235}.

В научной литературе об образовании фотоэлектрически чувствительных материалов при облучении сополимера винилиденхлорида (85%) и винилхлорида (15%) (Saran Wrap) УФ светом впервые, по видимому, сообщил Остер с сотрудниками^{236, 237}. Природа фотопроводимости связывается с образующимися под облучением свободными радикалами на основании того, что условия, которые индуцируют и уничтожают сигнал ЭПР, влияют на величину фотопроводимости в том же направлении. Следует отметить, что способ получения полимерных материалов с полупроводниковыми свойствами путем облучения монохроматическим светом имеет значительные преимущества перед другими способами, например, пиролизом, так как: 1) позволяет выбирать определенную длину волны и тем самым инициировать определенные химические реакции; 2) световой луч можно направить на ограниченную область вещества. Благодаря этому Остеру с сотрудниками на границе различно освещенных участков удалось получить $p-n$ -переход.

Поиски фотоэлектрически чувствительных полимеров длительное время велись автором обзора в лаборатории А. Н. Теренина. Всего было просмотрено ~400 органических полимеров разных классов (полифта-лоцианины, полифенилены, полицианамиды, полиацетонитрилы, полиферроцены, полифенилацетилен и его сополимеры, полимеры молоновой и адипиновой кислот, полимеры стильбена, поливинилфталимиды, полимеры хинизарина с металлами, большое число различных хелатных полимеров и др.).

Некоторые объекты при измерениях фотопроводимости на постоянном токе обнаруживали под освещением незначительное увеличение проводимости с достаточно медленной релаксацией, что не позволяло четко разделить фотоэлектрический и болометрический эффекты.

Применяя метод конденсаторной фото-э.д.с.²³⁸ при модулированном (300 гц) освещении удалось обнаружить полимеры, релаксация фотответа в которых в основном происходит за время 10^{-2} сек., и провести детальное исследование фотоэлектрических процессов в этих соединениях^{100, 239-252}. Такими полимерами оказались соединения с тройными связями²³⁹ и полиацетилениды металлов²⁴⁰. Соединения синтезированы в лаборатории Коршака, Сладковым с сотрудниками^{145-154, 253-256}. Внутренний фотоэффект обнаружен в 50 соединениях из исследованных 70, строение которых можно представить общими формулами



где R и R' — органические радикалы, содержащие функциональные группы или гетероатомы. Полимеры представляют собой мелкодисперсные порошки различного цвета от белого до черного, плохо растворимые или совсем не растворимые в органических растворителях.

При освещении наблюдается конденсаторная фото-э.д.с. в УФ и видимой областях спектра^{239, 243}. Знак носителя фототока у большинства полиинов — положительный. Установлено, что предварительное облучение полимеров УФ светом увеличивает их фото-э.д.с. Эффект связывается с ионизацией сопряженных молекул под действием УФ облучения и созданием центров, служащих ловушками для фотоэлектронов. Подтверждением такого механизма можно считать проведенные методом ЭПР предварительные опыты^{249, 250}. Для поли- p , p' -диэтилнитрило-

бензола при 77° К под действием УФ света наблюдается частично обратимый фотоиндуцированный сигнал ЭПР. Сравнение поведения сигнала ЭПР и фото-э.д.с. под УФ светом позволяет считать, что фотоиндуцированный сигнал ЭПР обязан задержке фотоэлектронов на образующихся под действием УФ света положительно заряженных локальных центрах в структуре полимера. Измеренное спектральное распределение фото-э.д.с. некоторых полимеров характеризуется монотонно возрастающими в области больших энергий кривыми с порогом 2,0 eV.

В темноте сопротивление полиинов составляет 10^{12} — 10^{14} ом, а под освещением светом ртутной лампы уменьшается на 2—3 порядка^{242, 249}. Зависимость фототока i_f от освещенности (L) выражается формулой $=aL^n$, где n — изменяется от 0,5 до 1,0. Фототок пропорционален напряжению в степени n , где n больше 1. Для релаксации фототока полиинов характерен набор времен от 10^{-5} сек. до нескольких секунд. На начальных участках нарастания и спадания фототока можно выделить экспоненту с постоянной времени $\sim 10^{-5}$ сек.²⁴¹. Следует отметить, что полиины и полиацетилениды, судя по литературным данным, являются единственными полимерами, для которых в настоящее время установлено наличие таких коротковременных процессов фотопроводимости. Их наличие не оставляет сомнений относительно электронной природы фотоэффекта в данных полимерах. Кроме экспоненциальной начальной стадии, во временном интервале от 10^{-5} сек. до нескольких секунд релаксация фотопроводимости подчиняется гиперболическому закону²⁴¹.

Как и для фото-э.д.с., проведено изучение спектрального распределения фотопроводимости полиинов и изучение влияния на них УФ света²⁴². Спектры фотопроводимости сдвинуты в длинноволновую область по отношению к спектрам фото-э.д.с. Главный максимум фотопроводимости для поли- p , p' -диэтинилбензола, как и для большинства полупроводников с фотоэлектрической чувствительностью, расположен на спаде кривой поглощения, что связано с различной скоростью поверхностной и объемной рекомбинации носителей фототока. Определенная из спектра фотопроводимости энергия активации для поли- p , p' -диэтинилазобензола составляла $1,82 \pm 0,02$ eV. Такое же значение недавно получено в Японии для энергии активации темновой проводимости этого полимера¹⁶²; это означает, что за темновую и фотопроводимость в полимерах ответственны одни и те же электронные переходы. Как и в случае фото-э.д.с., под действием УФ света происходит частично обратимое изменение фоточувствительности полиинов. Спектрально, например, для поли- p , p' -диэтинилазобензола это проявляется в перераспределении соотношения интенсивностей максимумов в спектре фотопроводимости и сдвигом коротковолнового максимума в длинноволновую сторону. Эффект изменения фотопроводимости под УФ светом, как и фото-э.д.с., связан с захватом образующимися ловушками электронов фотоионизации, что подтверждается результатами по измерению ЭПР, о которых говорилось выше.

На примере сополимера p -диэтинилбензола и p -нитрофенилацетилена проведено сравнение спектров поглощения раствора и пленки полимера со спектром фотопроводимости. Фотопроводимость наблюдается в полосе поглощения полимера, и ее ход близок к спектру поглощения²⁴³.

Фотоэффект обнаружен у 15 полиацетиленидов металлов^{240, 250}, структура звена которых выражается общими формулами $R-C\equiv C-M$ и $M-C\equiv C-R$, где R — органические радикалы, M — металл (Cu, Ag). В основном исследовались медные производные. Наибольшее внимание уделено полифенилацетилениду меди (сокращенно ФАМ). Полимеры представляют собой нерастворимые мелкодисперсные порош-

ки различного цвета, от желтого до темно-красного, и являются соединениями координационного типа²⁴⁵. Полиацетилениды меди имели в темноте сопротивление 10^9 — 10^{10} ом, которое при освещении монохроматическим светом уменьшалось до 10^7 — 10^8 ом. Нарастание фототока до стационарного значения заканчивалось за 10—15 сек. Зависимость фототока от освещенности, аналогично полиинам, выражается формулой $i_{\phi} = \alpha L^n$, где n изменяется от 0,5 до 1. Закон Ома выполняется до напряженностей 10^2 В/см, а дальше фототок растет быстрее, чем напряжение. Знак носителя фототока у всех полиацетиленидов меди положительный²⁴⁰.

Было проведено комплексное изучение спектрального распределения фото-э.д.с., фотопроводимости, поглощения и люминесценции ФАМ²⁴⁵. Установлено, что спектр фото-э.д.с. близок к спектру поглощения, а спектр фотопроводимости сдвинут по отношению к ним в длинноволновую область и имеет главный максимум на спаде кривой поглощения. Последний факт свидетельствует о важной роли поверхностной рекомбинации носителей, обусловленной развитой системой поверхностных состояний. Любопытно изученное спектрометрически увеличение фото-э.д.с. с одновременным уменьшением выхода люминесценции под действием предварительного освещения.

Проведенные исследования дают основание полагать, что природа максимумов поглощения фотоэффекта и люминесценции ФАМ одна и та же. Полосы характеризуют собственные электронные переходы в полимере. Миграция носителей заряда в ФАМ облегчается вследствие снижения потенциальных барьеров между молекулами за счет мостиков из π -комплексов между электроно-акцепторными атомами меди и ацетиленовыми связями. Изменения в спектрах люминесценции и фотоэффекта под УФ светом обусловлены, очевидно, происходящим при этом разрывом слабых координационных связей в полимере, в результате чего изменяется соотношение между полимергомологами вещества. При разрыве связей облегчается распад экситонов на образовавшихся дефектах, что приводит к увеличению фотоэффекта и уменьшению выхода люминесценции. Подтверждением подобного механизма служит ряд опытов по люминесценции ФАМ при 77°K ²⁴⁵. Этими опытами спектрально доказано, что деструкция ФАМ под действием УФ света проходит вплоть до образования отдельных молекул дифенилбутадиина, вкрапленных в структуру полимера, при этом можно предполагать возможность переноса энергии от полупроводниковой подложки (ФАМ) к молекулам дифенилбутадиина.

Пары и газы оказывают существенное влияние на полупроводниковые свойства полиацетиленидов^{100, 244}. Сухой кислород обратимо подавляет электропроводность и фотопроводимость на 3—2 порядка и фото-э.д.с. в 3—5 раз, что необычно для полупроводника p -типа, каким является ФАМ. Адсорбция газов на поверхности полупроводника может приводить, во-первых, к созданию двойного слоя за счет адсорбированных молекул, и, во-вторых, к созданию новых центров рекомбинации или уровней прилипания. Проведенное изучение влияния кислорода на спектральное распределение фоточувствительности позволило объяснить подавляющее действие кислорода созданием эффективных центров рекомбинации, уменьшающих время жизни основных носителей (дырок). Центры рекомбинации, создаваемые кислородом, имеют преимущественно поверхностную природу. Это подтверждается специально проведенными опытами по действию УФ света на спектр фото-э.д.с. в вакууме, которые показали, что в вакууме имеет место фотодесорбция кислорода с поверхности ФАМ^{100, 248}.

Пары воды обратимо подавляют электропроводность и фотопроводимость и увеличивают фото-э. д. с. ФАМ²⁴⁴. Проведено изучение влияния паров воды на спектральное распределение фоточувствительности. Эксперименты позволили связать действие паров воды с образованием при их адсорбции двойного электрического слоя на поверхности ФАМ с захватом основных носителей (дырок) поверхностными состояниями.

Электронно-акцепторные молекулы (хинон, хлоранил) из газовой фазы не оказывали существенного влияния на фото-э. д. с. и подавляли фотопроводимость и проводимость ФАМ²⁴⁹. При обработке из раствора наблюдалось увеличение фото-э. д. с. на порядок без существенного изменения ее спектра действия. Очевидно, образование при контакте с растворителем добавочных центров способствует адсорбции молекул хинона, которые, обладая большим сродством к электрону, служат для них ловушками. Наличие сильноразвитых поверхностных состояний, как это следует из приведенных выше данных по влиянию паров и газов на электрические свойства ФАМ, по-видимому, обуславливает его каталитическую активность в реакциях окисления²⁵¹.

В связи с развитием идей физики полупроводников при исследовании биополимеров представляется любопытным проведенное на ФАМ исследование влияния нуклеиновых кислот и аминокислот на его фотополупроводниковые свойства²⁵². В частности, показано, что дезоксирибонуклеиновая и рибонуклеиновые кислоты увеличивают на 2—3 порядка электропроводность и фотопроводимость полимера без изменения спектральной чувствительности. Фото-э. д. с. при этом увеличивается в несколько раз. Исследование влияния пуриновых и пиримидиновых оснований, входящих в состав нуклеиновых кислот, показало, что аналогичное действие оказывает только аденин. Механизм этих явлений, по-видимому, аналогичен случаю так называемой химической сенсibilизации в неорганических полупроводниках²⁵⁷. Следует подчеркнуть, что исследование взаимодействия биополимеров с модельными синтетическими полимерами открывают широкие возможности для изучения специфических биологических свойств таких соединений.

Механизм фотоэффекта в полимерах, по-видимому, сводится к следующему. Первичным актом является возбуждение макромолекулы поглощенным фотоном^{239, 249, 250}. Возбужденное состояние, экситон, мигрирует до встречи со структурным или химическим дефектом, на котором происходит образование свободной пары носителей фототока. Электрон задерживается положительно заряженными центрами, а свободные дырки мигрируют по системе макромолекул. В случае ФАМ образование пары, по-видимому, не требует энергии активации, как это следует из температурной зависимости фотопроводимости полимеров на сверхвысоких частотах²⁵⁸. Существенным фактором, определяющим фотоэлектрическую чувствительность вещества, будут являться потенциальные барьеры на границе между макромолекулами. Соответственно возрастает роль случайных связей, обуславливающих сшивку макромолекул.

На полиинах и полиацетиленидах обнаружено и спектрально исследовано новое для органических полупроводников явление спектральной сенсibilизации фотоэффекта красителями^{246–250}. Эффект хорошо известен для неорганических полупроводников^{259, 260} и состоит в появлении фотоэлектрической чувствительности в полосе поглощения красителя, адсорбированного на поверхности фотополупроводника. В качестве сенсibilизаторов для полиинов и полиацетиленидов были применены метиленовый голубой, пинацианол, хлорофилл, фталоцианины, эритрозин, гематин, родамин В и другие. Спектр сенсibilизированной фотопрово-

димости и фото-э. д. с. близок к спектру поглощения красителя в растворе (10^{-3} М), что указывает на участие в акте сенсibilизации мономолекулярной формы красителя. Димеры и более агрегированные формы красителя также принимают участие в сенсibilизации. Спектры сенсibilизированной фоточувствительности сдвинуты по отношению к спектрам поглощения растворов красителей на 10—15 нм благодаря наличию адсорбционных сил. Эффективность спектральной сенсibilизации достигает 30—40% от собственной фотоэлектрической чувствительности. Адсорбция красителя приводит к изменению собственной фотоэлектрической чувствительности полимера подложки. Например, при адсорбции эритрозина собственная фото-э. д. с. увеличивалась в 30 раз. Подробное изучение спектральных кривых собственного и сенсibilизированного фотоэффекта (фотопроводимость и фото-э. д. с.) проведены для метиленового голубого, хлорофилла *a*, пинацианола. На примере метиленового голубого спектрометрически показано, что эффективность спектральной сенсibilизации максимальна при концентрации раствора красителя 10^{-3} М. Знак носителя фототока в собственной области и в области сенсibilизации совпадает. Полученные результаты показывают, что при сенсibilизации фотоэффекта органических полупроводников наблюдаются закономерности, аналогичные случаю неорганических полупроводников. Красители самых различных классов — сильные электронные акцепторы, подобно метиленовому голубому, и легко окисляемые, подобно хлорофиллу, — одинаково хорошо сенсibilизируют фотоэффект в органических полупроводниках. Сенсibilизаторами являются красители различных типов: катионные (пинацианол, метиленовый голубой), анионные (эритрозин) и нейтральные (хлорофилл, фталоцианины, гематин), принадлежащие как к классу фотографических сенсibilизаторов (пинацианол), так и десенсibilизаторов (метиленовый голубой). Как и в неорганических полупроводниках, имеет место сенсibilизация мономолекулярной, димерными и более агрегированными формами красителя. Некоторые из исследованных в качестве сенсibilизаторов красителей сами в твердой фазе не обнаруживают фотоэлектрической чувствительности, а имеющие таковую при адсорбции резко ее увеличивают. Поэтому предпочтительнее кажется механизм сенсibilизации, при котором возбужденная молекула красителя передает свою энергию электронам, находящимся в заполненной зоне или на уровнях, близких к ней, забрасывает их на вакантные ловушки, давая возможность дыркам свободно передвигаться. Данные по ЭПР и по влиянию паров и газов на фотоэлектрические свойства полимеров указывают, что природа локальных ловушек преимущественно поверхностная. Обнаруженное изменение собственной фотоэлектрической чувствительности полимера связывается с природой создаваемых адсорбированным красителем ловушек.

Аналогично полиацетиленам явление химической и спектральной сенсibilизации фотоэффекта описано недавно для поливинилкарбазола²⁶¹ и полиаценафтилена²⁶². Высокая фотоэлектрическая чувствительность полиинов и полиацетиленидов позволила создать с их применением электрофотографические слои, чувствительность которых сравнима с чувствительностью слоев из неорганических фотополупроводников²³⁴.

О фотопроводимости тонких (~ 1 микрон) органических пленок, полученных полимеризацией в тлеющем разряде мономеров, содержащих азот, серу, селен и некоторые металлы, сообщили Брэдли и Хеммес^{263, 264}. При облучении интегральным белым светом наблюдалось тысячекратное увеличение проводимости, которая в темноте при комнатной температуре составляла 10^{-17} — 10^{-13} ом⁻¹ см⁻¹. Энергия активации фотопроводимости составляет 0,25 эВ, что предполагает не зон-

ные переходы, а возбуждение молекулы в промежуточное непроводящее состояние, из которого термической активацией образуются свободные носители заряда. На всех полимерах наблюдался фототок короткого замыкания, обусловленный, по-видимому, фотовольтаическим эффектом на границе пленки и прозрачного электрода. По направлению этого фототока установлено, что носителями заряда являются электроны.

Интересно, что добавление следов иода при полимеризации в разряде приводило к увеличению электропроводности и фотопроводимости на 3 порядка. Авторы отмечают, что полученные результаты характерны скорее для аморфных органических полупроводников вообще, а не каких-то конкретных полимерных структур. Ценность этого замечания можно понять, если учесть, что авторы не контролировали состав и структуру пленок, полученных полимеризацией в разряде. Поэтому естественно, что говорить о том, какие структурные параметры макромолекулы и образца в целом определяют наблюдаемые полупроводниковые свойства, не представляется возможным. Однако для практических целей такие системы уже сейчас могут представлять интерес. Например, можно такие пленки с успехом применять в качестве фотодетекторов при высоких температурах (до 200°).

Розенштейн, Давыдов и другие обнаружили фотопроводимость у полишиффовых оснований на основе бензила и парафенилендиамина²⁶⁵, полиазинов^{266, 267} и полидифенилдиациленов²⁶⁸. Установлено, что энергия активации фотопроводимости в этих соединениях лежит в пределах 0,1—0,3 eV. При этом для полидифенилдиацилена отмечено увеличение энергии активации фотопроводимости с ростом длины волны света, что объясняется существованием соответственно распределенных по энергиям уровней прилипания. Люксамперная характеристика имеет обычный вид $i_{\Phi} = \alpha L^n$, где n лежит в пределах от 0,5 до 1. Закон Ома выполняется до напряженностей 10^2 — 10^3 В/см. Все полимеры имеют в темноте сопротивление больше 10^{12} ом·см. Для полишиффовых оснований отмечены существенные фотополимеризационные эффекты, что затрудняет получение и интерпретацию экспериментальных данных.

Драбкин и Розенштейн предложили использовать метод фотопроводимости для исследования изменений, происходящих при термической обработке полиакрилонитрила²⁶⁹. Сопоставляя температурно-временные характеристики нарастания количества сопряженных связей и величины фотопроводимости, авторы показали, что достаточным условием для проявления у полимера электронной проводимости является образование сопряженных связей. Однако в работе³⁶ отмечено, что фотопроводимость у полиакрилонитрила может наблюдаться и без наличия сопряженных связей. В частности, показано существование фотопроводимости у комплекса термически необработанного полимера с растворителем диметилформамидом. Результаты этой работы говорят о необходимости тщательного удаления следов растворителей из пленок полимеров при их исследовании. Возможно, что многие противоречивые данные разных авторов о полупроводниковых свойствах одного и того же вещества обусловлены разной степенью чистоты объекта. С другой стороны, путь создания комплексов с переносом заряда между донорно-акцепторными молекулами и полимерами представляется чрезвычайно перспективным для уменьшения сопротивления полимерных материалов и увеличения их фоточувствительности^{180—184, 233, 270, 300}.

Группа авторов синтезировала и наблюдала фотопроводимость у поли-1,3-дифенил-5-(4-винилфенил)-2-пиразолина²⁷¹ и полиаценафтилов и их нитрильных производных²⁷². В работе²⁷¹ приводится спектр фотопроводимости полимера в области от 300 до 600 нм. Необычным для

органических полупроводников является установленный авторами сверхлинейный закон нарастания фототока с увеличением освещенности ($\alpha=1,2$). Некоторые из исследованных полимеров нашли применение в электрографии.

Интересно сообщение Дрешеля и Герлиха о фотоэлектрической чувствительности поливиниленовой пленки, полученной из поливинилового спирта отщеплением воды в присутствии дегидрирующих агентов²⁷³. На полученном материале измерена постоянная Холла, по величине которой вычислена концентрация носителей заряда порядка 10^{16} см^{-3} и подвижность, равная $10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$. Тип проводимости электронный. Данный полимер представляет интерес, прежде всего, как возможный инфракрасный детектор, ибо, согласно приводимому авторами спектральному распределению фотопроводимости, последняя находится в области 0,6—6,4 микрона. О возможности применения пиролизированных пленок целлофана и полиакрилонитрила в качестве инфракрасных детекторов сообщал ранее Мрозовский с сотрудниками^{274, 275}. Однако из результатов этих работ не следует определенно, что наблюдаемый эффект не был болометрическим по своей природе.

В работе Бека сообщается о фотопроводимости полифенилена и поливиниленов¹⁰¹. При комнатной температуре в зависимости от условий реакции полимеризации и содержания кислорода удельные сопротивления составляли 10^1 — $10^{15} \text{ ом} \cdot \text{см}$ с энергиями активации 0,025—0,96 eV. В интегральном свете лампы накаливания наблюдалось незначительное уменьшение сопротивления. Рассматривая кинетику фототока, автор говорит о первичном (быстрое нарастание фототока со временем освещения) и вторичном фотоэффекте (длинновременное нарастание фототока). При этом, по мнению автора, первичному фотоэффекту отвечает переход $^0E \rightarrow ^1E$, а вторичному — переход $^1E \rightarrow ^3E$, где 0E — основное состояние молекулы, 1E — возбужденное синглетное состояние и 3E — триплетное состояние молекулы. Такое сопоставление, по-видимому, не оправдано, ибо возбужденное состояние молекулы вовсе не обязано являться состоянием, по которому совершается проводимость. Тем более не имеющим оснований кажется вывод о связи вторичного фототока с триплетным состоянием молекулы. Так называемый вторичный фототок, вероятно, обусловлен физическим состоянием полимера и несовершенством контактов. В работе¹⁰¹ предложен туннельный механизм перехода через молекулярные потенциальные барьеры. Оценка величины подвижности дает значение $0,6 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$.

Фотоэффект обнаружен у полиэтилена при действии УФ света^{276, 277}. Полуклассический метод подсчета потенциала ионизации полиэтилена в твердом состоянии дает 4,5 eV. Изучение спектров поглощения показало наличие структурного и примесного поглощения, но порог в области 4,5 eV отсутствовал. Наблюдавшиеся фото-э. д. с. и фотопроводимость, по-видимому, имеют примесную природу и требуются дополнительные исследования по выяснению природы носителей заряда и ловушек в этом материале. Механизм возникновения свободных зарядов в полиэтилене рассматривается как разделение зарядов в серии последовательно соединенных $n-r-n$ -структур. Насколько такой механизм оправдан, в настоящее время не ясно. Отметим, что фотопроводимость наблюдалась также в продуктах радиационно-термической обработки полиэтилена^{167, 278}.

В целом ряде работ обнаружена фотоэлектрическая чувствительность у биополимеров^{221, 224, 279–282}. Лианг и Скалко наблюдали фотопроводимость у аденозина²⁷⁹, натриевой соли дезоксирибонуклеиновой кислоты^{280, 281} и полиглицина²⁸⁵. Для натриевой соли дезоксирибо-

нукленовой кислоты обнаружена аномально большая термическая энергия активации фотопроводимости (0,9 eV), по сравнению с обычно наблюдаемыми энергиями активации фотопроводимости у органических полупроводников. Упомянутые авторы считают, что такое большое значение энергии активации фотопроводимости складывается из двух частей, а именно: 1) энергии, необходимой для генерации свободных носителей, и 2) энергии, необходимой для преодоления носителем потенциальных барьеров во время движения. Следует отметить, что применявшийся авторами источник освещения — вольфрамовая лампа — имел максимум энергии в области 1 μ , а исследуемые вещества имеют максимум поглощения в УФ области, что свидетельствует о примесном характере наблюдавшейся фотопроводимости. Природа фотопроводимости (ионная или электронная) также окончательно не установлена. Фотопроводимость в гемоглобине и окрашенной красителем желатине наблюдал Нельсон²²¹. Предполагается, что при поглощении света протеином энергия передается безызлучательным резонансным путем на краситель, который играет роль наиболее легко ионизируемого центра. Следует отметить, что исследование фотоэлектрических явлений в биологически важных полимерах только начинается и, по-видимому, позволит в перспективе получить ценную информацию об их свойствах. Большой интерес в этом плане, на наш взгляд, представляют комплексные исследования фотоэффекта и люминесценции таких соединений.

Кроме рассмотренных выше, имеется ряд работ по органическим полимерам, в которых отмечен факт уменьшения сопротивления при действии света. Об этом сообщалось для полиаценовых хинонных радикальных полимеров⁷³, поли-*p*-диэтилбензола¹⁵⁶, хелатных полимеров⁸⁸, полиазополиаренов²⁸³ облученного рентгеновскими лучами фторопласта²⁸⁴ и других²⁸⁵. Несомненный интерес представляют также работы по изучению фотоэлектрической чувствительности в полидисперсных органических системах с введением в полимерную матрицу красителей^{286, 287} или неорганических ионов и полупроводников²⁸⁸.

У. НЕКОТОРЫЕ ВЫВОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Имеющийся в настоящее время обширный материал по электрофизическим явлениям в органических полимерных полупроводниках, накопленный за сравнительно короткое время (5—8 лет), свидетельствует о быстром развитии этой области знаний. Следует, однако, отметить, что дальнейший прогресс в научных исследованиях и широкое внедрение рассматриваемых материалов в технику встречают существенные препятствия. В плане научном эти препятствия, в первую очередь, обусловлены отсутствием для большинства исследованных полимеров четких представлений об их структуре. Особенно это относится к полимерам, полученным термолизом, радиоллизом и подобными методами. В процессе модификации этими методами исходных полимеров, несомненно, происходит глубокое изменение их структуры. Однако работы по выяснению строения макромолекулы и физической структуры получаемых продуктов весьма немногочисленны. Как правило, авторы ограничиваются только утверждением, что получаемые продукты имеют гетерогенную структуру с областями полисопряжения, разделенными некоторыми барьерами. О размерах, кристалличности, степени упаковки и т. п. имеются весьма смутные представления. Одновременно делаются далеко идущие выводы относительно связи между химическим строением одной макромолекулы и электрофизическими свойствами всего полимера, что

в такой ситуации, безусловно, мало оправдано. Следует заметить, что аналогичные попытки для низкомолекулярных органических полупроводников (красителей) связать различия в полупроводниковых свойствах со специфическими химическими структурами молекул^{289, 290} встретили существенные затруднения. В настоящее время показано, что определяющим фактором в формировании конкретных фотополупроводниковых свойств красителей является надмолекулярная структура, а строение молекулы (наличие π -электронов) обуславливает лишь принципиальную возможность существования полупроводниковых свойств^{9, 10, 291}.

Для полимеров, полученных непосредственным синтезом, дело обстоит несколько лучше, ибо в большинстве случаев точно известно химическое строение макромолекулы. Однако и здесь явно ощущается недостаточность сведений о роли физического строения полученных полимеров для их полупроводниковых свойств. Мало известно о том, какое влияние оказывают дефекты и инородные примеси на полупроводниковые свойства органических полимеров. Как известно, получать неорганические полупроводниковые материалы с заранее заданными свойствами стало возможным только после того, как научились их хорошо очищать и затем легировать определенными примесями. Для решения отдельных задач полупроводниковой электроники суммарное содержание примесей в неорганических полупроводниках не должно превышать 10^{-9} — $10^{-10}\%$. Для органических полимеров в лучших случаях это содержание на 8—9 порядков выше.

Таким образом, не отрицая важности поиска новых полупроводниковых органических полимеров, настоятельно необходимо более детально изучать их специфическую физическую структуру с точки зрения свойств твердого тела. В принципе ясно, что периодическая цепь, состоящая из атомов углерода, соединенных с одним и тем же числом атомов водорода, должна иметь электронный спектр, состоящий из разрешенных и запрещенных энергетических зон. Если в цепи имеются боковые группы, замещающие атомы водорода, то они могут играть роль примесей. Электроположительные или электроотрицательные заместители можно рассматривать соответственно как акцепторные или донорные примеси. В отличие от ковалентных кристаллов, где атомы примеси могут принимать или отдавать один или несколько электронов, в обсуждаемом случае может иметь место фиксация или освобождение части электронного заряда. Для переноса полного заряда может потребоваться несколько параллельно работающих связей. Многочисленные дефекты различного типа, имеющиеся в полимерах, также могут выступать в роли акцепторных или донорных примесей.

Для механизма переноса заряда, как следует из приведенного в обзоре материала, рассматриваются в основном две возможных схемы: перескоковый (прыжковый) и зонный. Низкие значения подвижности в полимерах являются весьма сильным аргументом^{292—297} в пользу первого механизма, сводящемуся к серии последовательных активационных перескоков носителей между отдельными макромолекулами. Энергия активации проводимости в этом случае определяет вероятность таких перескоков, и можно говорить, что с ростом температуры увеличивается эффективная подвижность или эффективная концентрация носителей тока. Если энергетические барьеры достаточно прозрачны, то существует также определенная вероятность безактивационного туннельного просачивания электронов. Прыжковый механизм, по данным теоретических исследований, принципиально исключает возможность наблюдения эффекта Холла в системах, где он действует. Возможно, именно поэтому

попытки наблюдения эффекта Холла на полимерах, в основном, были безуспешными.

Зонная модель предполагает движение носителей заряда по обобщенным энергетическим зонам π -электронов всего полимера. С уменьшением перекрытия волновых функций π -электронов ширина этих зон уменьшается, и в пределе они сводятся к энергетическим уровням проводимости, или, в терминах зонной модели, к чрезвычайно большим эффективным массам носителей тока. Зонная модель основана на наличии строгой периодичности строения кристаллических тел с учетом потенциала реального кристалла в эффективной массе носителей тока. Однако многие исследованные полимеры являются веществами аморфными или существенно гетерогенными. Поэтому значительный интерес представляет возможность применения к таким системам теории жидких и аморфных полупроводников, где электронные свойства определяются не дальним, а ближним порядком^{296, 297}. В ряде работ показано, что наличие дальнего порядка является достаточным, но отнюдь не необходимым условием появления энергетических зон^{296, 297}.

Следует отметить также плодотворность синтеза представлений прыжкового и зонного механизма для гетерогенных структур органических полупроводниковых полимеров. К отдельной макромолекуле или областям полисопряжения, являющимся строго регулярными системами, применяется зонная модель, где электроны проводимости совершенно свободны. Миграция же носителей заряда между макромолекулами или областями полисопряжения определяется прыжковым механизмом.

Поул ввел представление об эка-сопряжении^{73, 74} для описания типа делокализации электронов, при котором уже при комнатной температуре имеется значительное число возбужденных состояний. По его оценкам, для проявления эка-сопряжения необходимо 10—15 пар сопряженных связей. Природа возбужденных состояний связывается с экситонными и ионно-экситонными комплексами, взаимодействующими между собой, что существенно облегчает перенос носителей заряда.

Во всяком случае, следует отметить, что число полупроводниковых органических полимеров уже сейчас составляет около тысячи и непрерывно увеличивается. Ожидать, что к ним ко всем может быть применена единая теория электропроводности, естественно, не приходится.

Окончательно не выясненным является также вопрос о генерации носителей фототока в органических полимерных полупроводниках. Здесь, по аналогии с низкомолекулярными органическими полупроводниками^{1-8, 60, 64}, считают, что фотоэффект является многоступенчатым процессом^{239, 248, 249}. Первичной стадией является образование синглетного или триплетного молекулярного экситона. Эти экситоны спонтанно или в результате взаимодействия с дефектами или другими экситонами образуют экситоны переноса (два иона) или свободную пару носителей. Последний процесс зависит от удельного веса прыжкового и зонного механизма проводимости. Прямые оптические переходы в состояния проводимости при этом маловероятны, что обуславливает отсутствие соответствующих полос в спектрах поглощения конденсированной фазы.

Кроме увеличения концентрации носителей тока под действием света, как это предполагается в рассмотренном выше механизме генерации носителей, в принципе можно себе представить, что роль света сводится к понижению величины потенциальных барьеров между отдельными макромолекулами или областями полисопряжения. При этом будет увеличиваться эффективная подвижность. Возможно, что такой механизм может осуществляться в тех полимерах, где считается доказанным неизменность концентрации носителей тока с увеличением температуры.

К понижению барьеров может также приводить и появление неравновесных носителей за счет их поляризующего действия. Тогда оба указанных процесса (увеличение концентрации и изменение величины барьера) могут иметь место одновременно. Следует отметить, что детальному анализу механизма генерации фототока в полупроводниковых полимерах препятствует то обстоятельство, что изученные соединения в большинстве являются нерастворимыми или плохо растворимыми. Это не дает возможности сравнить спектры поглощения индивидуальных макромолекул (в растворе) со спектрами поглощения и фотоэффекта однородных по молекулярному весу полимеров в конденсированной фазе, что позволило бы получить ценную информацию о коллективных взаимодействиях в полимерных полупроводниках. Поэтому первоочередной задачей является нахождение путей синтеза растворимых полупроводниковых полимеров. Это позволит одновременно прояснить вопрос о роли межкристаллических и других дефектных прослоек, которые в настоящее время, когда значительное число исследований проводится на прессованных таблетках или порошках, существенно влияют на результаты. Несомненно, создание растворимых полупроводниковых полимерных материалов откроет им широкую дорогу в пленочную электронику.

Вообще говоря, вопрос о практическом применении органических полупроводников представляет самостоятельный интерес, и о нем можно много говорить. Нам хочется отметить следующее. С момента привлечения органических полимеров в электронику они, в основном, рассматривались как изолирующие материалы. С появлением полупроводниковых полимеров техника рассматривает их как потенциальные материалы полупроводниковой электроники. Более того, в настоящее время поставлен и дискутируется вопрос о создании на базе сопряженных систем материалов со сверхпроводящими свойствами при комнатных температурах^{298, 299}. Такой широкий диапазон использования полимерных материалов не случаен и обусловлен чрезвычайным разнообразием их физико-химических свойств и способов их модифицирования. Если идея о сверхпроводимости встречает существенные возражения теоретического и практического характера и требует существенной доработки, то вопрос о применении полупроводниковых полимеров не вызывает сомнения. Первые шаги в этом направлении сделаны созданием электрофотографических слоев²²⁵⁻²³⁴. Основным недостатком здесь связан с более низкой фоточувствительностью, но, как уже указывалось, имеются реальные пути ее повышения путем введения в полимеры химических и спектральных сенсibilизаторов. При этом возникают возможности применения таких систем для детектирования излучения от вакуумного ультрафиолета до далекой ИК области.

Положение с применением органических полупроводников напоминает ситуацию 20—30-х годов, когда появились первые сообщения о практическом использовании неорганических полупроводников. Напомним, что для широкого внедрения неорганических полупроводников в технику потребовалось почти 30 лет, а органические полимерные полупроводниковые материалы изучаются менее 10 лет.

Одновременно следует заметить, что сейчас имеется тенденция применить органические полупроводники там, где используются неорганические полупроводники. По-видимому, это не всегда целесообразно, исходя из их специфических свойств. Так, например, известно, что наиболее успешное применение неорганических полупроводников (транзисторы, различные датчики и т. п.) обусловлено высокими подвижностями носителей заряда, присущими этим материалам. Органические же

полупроводники таким свойством не обладают. Поэтому следует искать специфические области их применения. Можно указать на электронику малых токов. Нелинейность вольтамперных характеристик наступает у органических полупроводников при малых напряженностях (10^2 — 10^3 В/см), и их можно применять в качестве нелинейных элементов (выпрямители, варисторы, терморезисторы и т. д.). В сочетании с фотохимическими методами возможно применение для изготовления печатных схем. Ценным свойством является способность органических полупроводников передавать возбуждение, что может представлять интерес для принципиально новых систем передачи информации. С выяснением сущности элементарных процессов в органических полупроводниках связываются перспективы понимания отдельных сторон физических процессов в живых организмах, механизма фотосинтеза, процессов миграции и запасаения энергии в биологических системах, канцерогенной активности, ферментативного катализа, цветового зрения и т. п.

Главной задачей физики и химии органических полимерных полупроводников следует считать создание материалов с заранее заданными электрофизическими свойствами. Успехи в области синтеза полимеров и использование более совершенных и новых физических методов модифицирования их структуры позволяют надеяться, что эта задача будет успешно решена. Несомненно, что параллельно с более глубоким пониманием электронных процессов в органических полупроводниковых полимерах будут возникать все новые и новые области их применения в науке и технике.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. B. Garret, in «Semiconductors», ed. N. B. Hannay, Ch. XV, N. Y., 1959. Перев.: Полупроводники, под ред. Н. Б. Хеннел, ИЛ, М., 1962.
2. А. Н. Теренин, ЖВХО им. Менделеева, **5**, 498 (1960).
3. A. Terepin, Proc. Chem. Soc. (London), **1961**, 321.
4. A. Terepin, Symp. Electr. Cond. in Organic Solids, Ed. H. Kallman, M. Silver, p. 39, Durham, 1961.
5. L. E. Lyons, Physics and Chemistry of the Organic Solid State, p. 745—809, Interscience Publishers, 1963.
6. H. Inokushi, Akamatu in «Solid State Physics», **12** (1961). Перев.: Электропроводность органических полупроводников, ИЛ, М., 1963.
7. Органические полупроводники, ред. А. В. Топчиев, Изд. АН СССР, М., 1963.
8. F. Gutman, L. E. Lyons, Organic semiconductors, Australia, 1967.
9. В. С. Мыльников, Е. К. Пуцейко, Физ. тв. тела, **4**, 772 (1962).
10. А. Н. Теренин, Е. К. Пуцейко, И. А. Акимов, А. М. Мешков, ДАН, **155**, 900 (1964).
11. Е. Л. Франкевич, Е. И. Балабанов, ЖЭТФ, Письма, **1**, 33 (1965); ФТТ, **8**, 855 (1966).
12. Е. Л. Франкевич, ЖЭТФ, **50**, 1226 (1966).
13. E. A. Kmetko, Phys. Rev., **82**, 456 (1951).
14. E. H. Winslow, W. O. Baker, W. Yager, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4751 (1955).
15. F. H. Winslow, W. O. Baker, N. Paper, W. Matreyek, J. Polymer Sci., **16**, 101 (1955).
16. H. Pohl, Modern aspects of the vitreous state, London, **2**, 72 (1962). Перев.: Хим. и техн. полим., **9**, 3 (1963).
17. А. Р. Уббеллоде, Ф. А. Льюис, Графит и его кристаллические соединения, «Мир», М., 1965.
18. S. Grosowski, Phys. Rev., **85**, 609 (1952).
19. S. Grosowski, Там же, **86**, 1056 (1952).
20. H. A. Pohl, J. A. Bornmann, Ztschr. Elektroch. Ber. Bunsengesell. Phys. Chem., **65**, 649 (1961).
21. А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, Б. Э. Давыдов, Л. С. Полак, И. М. Кустанович, ДАН, **128**, 312 (1959).
22. Р. М. Войтенко, Э. М. Раскина, ДАН, **136**, 1137 (1961).
23. Б. Э. Давыдов, Э. М. Раскина, Б. А. Кренцель, Высокомолекул. соед., **4**, 1604 (1962).

24. А. В. Айрапетянц, Р. М. Войтенко, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, ДАН, **148**, 605 (1963).
25. A. V. Airapetyants, R. M. Voitenko, B. E. Davydov, B. A. Krentsel, J. Polymer Sci., part C, **1963**, 1327.
26. А. В. Айрапетянц, Р. М. Власова, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1328.
27. M. A. Geiderich, B. E. Davydov, B. A. Krentsel, M. M. Kustanovich, L. S. Polak, A. V. Topchiev, R. M. Voitenko, J. Polymer Sci., **54**, 621 (1961).
28. Р. М. Власова, А. В. Айрапетянц, Электрохимия, **1**, 962 (1965).
29. Р. М. Власова, А. В. Айрапетянц, Физ. тв. тела, **7**, 3079 (1965).
30. Р. М. Власова, С. Н. Гаспарян, В. А. Каргин, Л. Д. Розенштейн, В. Е. Холмогоров, ДАН, **170**, 142 (1966).
31. А. А. Аверкин, А. В. Айрапетянц, Ю. В. Илсавский, Э. Л. Луценко, В. С. Серебряников, ДАН, **152**, 1140 (1963).
32. А. В. Айрапетянц, Р. М. Власова, Электрохимия, **1**, 1400 (1965).
33. И. М. Кустанович, И. И. Паталах, Л. С. Полак, Кинетика и катализ, **4**, 167 (1963).
34. И. М. Кустанович, И. И. Паталах, Л. С. Полак, Высокомол. соед., **6**, 197 (1964).
35. Э. А. Силинь, В. П. Моторыкина, И. К. Шмит, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Электрохимия, **2**, 117 (1966).
36. Э. А. Силинь, Д. Э. Плумане, А. В. Айрапетянц, Там же, **2**, 608 (1966).
37. А. А. Берлин, М. Н. Черкашин, О. Г. Сельская, В. С. Лиманов, Высокомол. соед., **1**, 1817 (1959).
38. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская, Там же, **1**, 1361 (1959).
39. A. A. Berlin, J. Polymer Sci., **55**, 621 (1961).
40. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, Г. И. Каляев, Е. Л. Франкевич, ДАН, **144**, 1042 (1962).
41. А. А. Берлин, В. И. Касаточкин, Р. М. Асеева, Г. Б. Финкельштейн, Высокомол. соед., **5**, 1303 (1963).
42. С. А. Низова, И. И. Паталах, Я. М. Паушкин, ДАН, **153**, 144 (1963).
43. Я. М. Паушкин, Л. С. Полак, А. Ф. Лунин, И. И. Паталах, ДАН, **164**, 1065 (1965).
44. А. Я. Гельфман, Д. С. Бидная, А. В. Сигалова, М. Г. Буравлева, В. С. Коба, ДАН, **154**, 894 (1964).
45. И. Л. Котляревский, М. П. Терпугова, Н. М. Бажин, М. Ф. Башкиров, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1620.
46. М. П. Терпугова, И. Л. Котляревский, Э. К. Андриевская, Там же, **1966**, 713.
47. Ya. M. Paushkin, L. S. Polak, O. Yu. Omarov, I. I. Potalakshi, Intern. Symp. macromol. chemistry, Prague, 1965, Preprint 312.
48. Е. И. Балабанов, А. А. Берлин, В. П. Парини, В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, М. И. Черкашина, ДАН, **134**, 1123 (1960).
49. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Б. И. Лиогонький, ДАН, **144**, 1316 (1962).
50. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. Э. Калмансон, Высокомолек. соед., **1**, 1647 (1959).
51. Б. И. Лиогонький, Л. С. Любченко, А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, В. П. Парини, Там же, **2**, 1494 (1960).
52. A. A. Berlin, V. I. Liogonki, V. P. Parini, J. Polymer Sci., **55**, 675 (1961).
53. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, М. С. Лейкина, Высокомол. соед., **4**, 662 (1962).
54. А. А. Дулов, Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, А. А. Слинкин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 909.
55. А. А. Дулов, Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, А. А. Слинкин, А. А. Берлин, ЖФХ, **39**, 1590 (1965).
56. В. П. Парини, З. С. Казакова, А. А. Берлин, Высокомол. соед., **3**, 1870 (1961).
57. В. Л. Тальрозе, Л. А. Блюменфельд, ДАН, **135**, 1450 (1960).
58. В. Л. Тальрозе, Л. А. Блюменфельд, Высокомол. соед., **4**, 1282 (1962).
59. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, ДАН, **144**, 813 (1962).
60. В. А. Бендерский, Ж. структ. химии, **4**, 415 (1963).
61. В. А. Бендерский, В. Я. Коган, В. Ф. Гачковский, И. А. Шляпникова, Высокомол. соед., сб. статей, **1963**, 253.
62. В. А. Бендерский, П. А. Стунжас, Высокомол. соед., **6**, 1104 (1964).
63. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Ж. структ. химии, **4**, 405 (1963).

64. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, Д. А. Попов, Там же, 7, 370 (1966).
65. А. А. Берлин, Хим. и техн. полимеров, **1960**, 139.
66. А. А. Берлин, Хим. пром., **1960**, 375, 444; **1962**, 23.
67. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 59.
68. А. А. Berlin, см.⁴⁷, Preprint, 281.
69. В. Г. Левич, В. С. Маркин, Ю. Г. Чирков, ДАН, **149**, 894 (1963).
70. А. Д. Гришина, А. В. Ванников, ДАН, **156**, 647 (1964).
71. K. Kuwata, Y. Kageyama, K. Hirota, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 510 (1965).
72. Г. М. Пшеницына, П. С. Шантарович, Высокомол. соед., **5**, 1228 (1963).
73. H. A. Pohl, E. H. Engelhardt, J. Phys. Chem., **66**, 2085 (1962).
74. H. A. Pohl, D. A. Orr, Там же, **66**, 2121 (1962).
75. H. A. Pohl, R. P. Chartoff, J. Polymer Sci., part A., **2**, 2787 (1964).
76. Schmidt, C. Hamann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **69**, 391 (1965).
77. В. М. Возженников, З. В. Звонкова, Е. Г. Рухадзе, Г. С. Жданов, В. П. Глушкова, ДАН, **143**, 1131 (1962).
78. А. В. Топчиев, Ю. В. Коршак, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, ДАН, **147**, 645 (1963).
79. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьева, Высокомол. соед., **5**, 321 (1963).
80. М. И. Гугешашвили, Б. Э. Давыдов, Ю. В. Коршак, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1703.
81. Ю. А. Попов, Б. Э. Давыдов, Н. А. Кубасова, Б. А. Кренцель, И. И. Константинов, Высокомол. соед., **7**, 835 (1965).
82. J. Danhauser, G. Manesche, Die macrom. chemie, **84**, 238 (1965).
83. D. M. Carlton, D. K. McCarthy, R. H. Genz, J. Phys. Chem., **68**, 2661 (1964).
84. А. И. Маклаков, Л. И. Маклаков, Г. Г. Шишкина, В. И. Никитина, В. М. Беззубов, Высокомол. соед., **8**, 1007 (1966).
85. M. Natano, S. Kambara, J. Polymer Sci., **51**, 226 (1961).
86. M. Natano, S. Kambara, O. Sigeliary, J. Chem. Soc. Japan, **65**, 716 (1962).
87. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, Высокомол. соед., **5**, 1441 (1963).
88. А. А. Слинкин, А. А. Дулов, А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1769.
89. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, Б. И. Лиюгонький, А. М. Рубинштейн, ДАН, **143**, 1355 (1962).
90. А. А. Дулов, Б. И. Лиюгонький, А. В. Рагимов, А. А. Слинкин, А. А. Берлин, ЖФХ, **39**, 1590 (1965).
91. J. Hennig, W. Knapp, J. Polymer Sci., **C6**, 167 (1963).
92. S. Kawai, R. Kiriya, M. Uchida, S. Kusabayashi, H. Mikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 799 (1965).
93. H. A. Pohl, A. Rembaum, A. Henry, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2699 (1962).
94. H. A. Pohl, J. A. Vogtmann, Хим. и техн. полим., **11**, 81 (1961).
95. H. A. Pohl, G. G. Gogos, G. Carras, J. Polymer Sci., **1**, 2207 (1963).
96. Е. И. Балабанов, Е. Л. Франкевич, Л. Г. Черкашина, Высокомол. соед., **5**, 1684 (1963).
97. Е. Л. Франкевич, Л. И. Бушева, Е. И. Балабанов, Л. Г. Черкашина, Там же, **6**, 1028 (1964).
98. Н. А. Бах, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, С. В. Нижний, Усп. химии, **34**, 1733 (1965).
99. Liang-Tse Yu, Le Journal de phys., **24**, 330 (1963).
100. В. С. Мильников, ДАН, **164**, 622 (1965).
101. F. Beck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **68**, 558 (1964).
102. В. П. Парини, Усп. химии, **31**, 822 (1962).
103. А. Я. Гельфман, Р. Г. Лузан, ДАН, **168**, 137 (1966).
104. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, 1965.
105. Б. И. Сажин, Н. Г. Подосенова, Физ. тв. тела, **6**, 2215 (1964).
106. Б. И. Сажин, В. С. Скурихина, Пласт. массы, **9**, 49 (1966).
107. Б. И. Сажин, М. П. Эйфельмант, Высокомол. соед., **8**, 427 (1966).
108. A. Epstein, B. Wildi, J. Chem. Phys., **32**, 324 (1960).
109. B. S. Wildi, J. E. Katon, J. Polymer Sci., **2A**, 4709 (1964).
110. M. Kryszewski, A. Szymanski, J. Swiatek, см.⁴⁷, Preprint 510.
111. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. Л. Франкевич, Е. М. Балабанов, Ю. Г. Асеев, Высокомол. соед., **6**, 832 (1964).
112. Л. Г. Черкашина, Е. Л. Франкевич, И. В. Еремина, Е. И. Балабанов, А. А. Берлин, Там же, **7**, 1264 (1965).
113. С. Д. Левина, З. А. Ротенберг, К. П. Лобанова, И. И. Астахова, ЖФХ, **39**, 1766, (1965).

114. С. Д. Насирдинов, Е. А. Шугам, Л. И. Бергер, Л. П. Шкловер, М. З. Гуревич, ЖФХ, **40**, 2614 (1966).
115. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Изв. АН СССР, сер. хим., **1959**, 2261.
116. А. А. Берлин, Л. И. Богуславский, Р. Х. Бурштейн, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Н. А. Шурмовская, ДАН, **136**, 1127 (1961).
117. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Н. Д. Кострова, Высокомол. соед., **4**, 860 (1962).
118. С. Д. Левина, К. П. Лобанова, А. А. Берлин, А. И. Шерле, ДАН, **145**, 602 (1962).
119. Л. И. Богуславский, А. И. Шерле, А. А. Берлин, ЖФХ, **38**, 1118 (1964).
120. Л. И. Богуславский, Л. С. Стильбанс, ДАН, **147**, 1114 (1962).
121. Л. И. Богуславский, Л. С. Стильбанс, Высокомол. соед., **6**, 1802 (1964).
122. Л. И. Богуславский, ЖФХ, **39**, 748 (1965).
123. Л. И. Богуславский, Л. Д. Розенштейн, Электрохимия, **1**, 713 (1965).
124. M. Rougée, C. André, см. ⁴⁷, Preprint 401.
125. I. Storbeck, см. ⁴⁷, Preprint 417.
126. I. Storbeck, M. Starke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **69**, 343 (1965).
127. A. I. Sherle, A. A. Berlin, см. ⁴⁷, Preprint 238.
128. Я. М. Паушкин, Л. С. Полак, Т. П. Вишнякова, И. И. Паталах, Ф. Ф. Мачус, Т. А. Соколинская, Высокомол. соед., **3**, 545 (1964); ДАН, **149**, 856 (1963).
129. Я. М. Паушкин, Л. С. Полак, Т. П. Вишнякова, И. И. Паталах, Ф. Ф. Мачус, Т. А. Соколинская, J. Polymer Sci., **4**, 1481 (1963).
130. Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Я. М. Паушкин, Высокомол. соед., **7**, 713 (1965).
131. А. А. Берлин, Б. И. Лиюгонький, В. П. Парини, Там же, **5**, 330 (1963).
132. А. Я. Гельфман, Е. Ф. Квятковская, Р. Г. Лузан, Б. С. Скоробогатов, Там же, **5**, 1534 (1963).
133. S. Kanda, S. Kawaguchi, J. Chem. Phys., **34**, 1070 (1961).
134. Hiroo Inoue, Shigeki Hatashi, Takashi Takiuchi, Eiji Imoto, Kogyo Kagaku Zasshi, **65**, 1622 (1962); C. A., **58**, 7461 (1963).
135. В. А. Bolto, D. E. Weiss, Austr. J. Chem., **15**, 653 (1962); перев. Хим. и техн. полим., **11**, 38 (1963).
136. M. J. S. Dewar, A. M. Talati, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1874 (1964).
137. M. I. S. Dewar, A. M. Talati, Там же, **86**, 1592 (1964).
138. П. Тисси, Chimia, **20**, 45 (1966); перев. Хим. и техн. полим. **9**, 3 (1966).
139. А. П. Терентьев, В. М. Возженников, О. В. Колнинов, З. В. Звонкова, Е. Г. Рухадзе, В. П. Глушкова, В. В. Березнин, ДАН, **160**, 405 (1965).
140. С. Д. Левина, К. П. Лобанова, Н. А. Платэ, ДАН, **132**, 1140 (1960).
141. С. Д. Левина, К. П. Лобанова, А. В. Ванников, ДАН, **141**, 662 (1961).
142. A. Bradley, J. P. Hammes, J. Electr. Chem. Soc., **110**, 15 (1963).
143. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, В. М. Возженников, З. В. Звонкова, Н. С. Оболадзе, И. Г. Мочалина, ДАН, **147**, 1094 (1962).
144. H. Watanabe, J. Motoyama, K. Nata, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 850 (1966).
145. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Высокомол. соед., **2**, 1824 (1960).
146. В. В. Коршак, В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, К. Усенбаев, ДАН, **136**, 1342 (1961).
147. В. И. Касаточкин, О. И. Егорова, Ю. Г. Асеев, ДАН, **151**, 125 (1963).
148. В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. Г. Асеев, Ю. П. Кудрявцев, О. И. Егорова, В. В. Коршак, ДАН, **153**, 346 (1963).
149. В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, З. С. Смуткина, Т. М. Хренова, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1766.
150. V. V. Korshak, S. L. Sosin, A. M. Sladkov, J. Polymer Sci., **4**, 1315 (1963).
151. А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Усп. химии, **32**, 509 (1963).
152. Ю. П. Кудрявцев, А. М. Сладков, Ю. Г. Асеев, Ю. Н. Недошивин, ДАН, **158**, 389 (1964).
153. V. V. Korshak, A. M. Sladkov, Y. U. Kudryavtsev, см. ⁴⁷, Preprint, 315.
154. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Высокомол. соед., **7**, 427 (1965).
155. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 950.
156. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, Высокомол. соед., **4**, 174 (1962).

157. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1910.
158. И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, В. Н. Андриевский, Б. Г. Круглов, Там же, **1963**, 2032.
159. И. Л. Котляревский, А. С. Занина, С. И. Шергина, В. Г. Кушта, Там же, **1965**, 2077.
160. I. L. Kotlyarevskii, M. S. Shvartsberg, L. B. Fisher, A. S. Sanina, M. I. Bardamova, M. P. Terpugova, см. ⁴⁷, Preprint, 497.
161. Н. Тани, F. Toda, K. Matsumiya, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 391 (1963).
162. Н. Тани, S. Tanaka, F. Toda, Там же, **36**, 1267 (1963).
163. Н. Тани, K. Murayama, F. Toda, Там же, **37**, 919 (1964).
164. H. Pagnia, Phys. Stat. Solidi, **1**, 90, 499 (1961).
165. А. В. Ванников, ДАН, **152**, 905 (1963).
166. А. В. Ванников, Н. А. Бах, ДАН, **149**, 357 (1963).
167. А. В. Ванников, Г. Н. Демидова, Л. Д. Розенштейн, Н. А. Бах, ДАН, **160**, 635 (1965).
168. А. В. Ванников, Н. А. Бах, Электрохимия, **1**, 617 (1965).
169. А. Д. Гришина, Н. А. Бах, Там же, **2**, 614 (1966).
170. A. Van Roggen, Phys. Rev. Letters, **9**, 368 (1962).
171. W. Slough, Trans. Faraday Soc., **58**, 2360 (1962); перев. Хим. и техн. полим., **8**, 3 (1963).
172. K. Kuwata, Y. Sano, K. Hirota, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1391 (1964).
173. S. B. Mainthia, P. L. Kronick, M. M. Labes, J. Chem. Phys., **37**, 2509 (1962).
174. S. B. Mainthia, P. L. Kronick, M. M. Labes, Там же, **41**, 2206 (1964).
175. A. Taniguchi, S. Kanda, T. Nogaito, S. Kusabayashi, H. Mikawa, K. Ito, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1386 (1964).
176. J. H. Lupinski, K. D. Kopple, Science, **146**, 1038 (1964).
177. J. Parrod, P. Rempp, R. Knoesel, см. ⁴⁷, Preprint 527.
178. J. H. Lupinski, K. D. Kopple, J. J. Hertz, см. ⁴⁷, Preprint 196.
179. J. J. Andre, G. Weill, см. ⁴⁷, Preprint 370.
180. Г. П. Карпачева, ЖФХ, **39**, 3015 (1965).
181. Г. П. Карпачева, Б. Э. Давыдов, Электрохимия, **2**, 598 (1966).
182. Ю. И. Василенок, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Б. И. Сажин, ВМС, **7**, 626 (1965).
183. Y. Yamamoto, S. Kanda, S. Kusabayashi, T. Nokaito, K. Ito, H. Mikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 2015 (1965).
184. M. Kryszewski, Acta physica polonica, **26**, 443 (1964).
185. A. M. Hermann, A. Rembaum, J. Appl. Phys., **37**, 3642 (1966).
186. H. Teyssie, A. C. Korn-Girard, J. Polymer Sci., **A2**, 2849 (1964).
187. B. A. Bolto, R. McNeill, D. E. Weiss, Austr. J. Chem., **16**, 1090 (1963).
188. N. M. Bashada, C. T. Doty, J. Appl. Phys., **35**, 3498 (1964).
189. M. Poninski, M. Kryszewski, см. ⁴⁷, Preprint 509.
190. M. Jozefowicz, L. T. Yu, G. Belogrey, B. Buvet, см. ⁴⁷, Macromol. Chem., Preprint 362.
191. M. F. Cambarel, G. Belogrey, M. Jozefowicz, L. T. Yu, R. Buvet, С. r. **262**, 459 (1966).
192. А. В. Ванников, Л. П. Сидорова, В. И. Яковенко, Н. А. Бах, Электрохимия, **2**, 1474 (1966).
193. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. В. Зезин, ДАН, **139**, 605 (1961).
194. K. Elermann, K. H. Hellwege, J. Polymer. Sci., **57**, 99 (1962).
195. В. И. Шепелев, А. И. Маклаков, Ф. М. Насиров, Б. Э. Давыдов, Электрохимия, **2**, 1468 (1966).
196. H. T. Mann, J. Appl. Phys., **35**, 2173 (1964).
197. R. W. Christy, Там же, **35**, 2179 (1964).
198. D. Chapman, R. I. Warn, A. G. Fitzgerald, A. D. Yoffe, Trans. Faraday Soc., **60**, 294 (1964).
199. M. Kryszewski, H. Kurczewska, A. Szymanski, J. Polymer Sci., Part C, **1417** (1963).
200. N. N. Semenov, J. Polymer. Sci., **55**, 563 (1961).
201. M. Becher, H. F. Mark, Angew. Chem., **73**, 641 (1961).
202. R. W. Warfield, M. C. Petree, Die macromol. Chem., **58**, 139 (1962).
203. A. V. Topchiev, J. Polymer Sci., **A1**, 591 (1963).
204. W. O. Baker, Там же, part C, **1497** (1963).
205. M. Bornengo, Materie Plastiche ed Elastomeri, **29**, 43 (1963); перев.: Хим. и техн. полим., **8**, 124 (1963).
206. А. А. Дулов, Усп. химии, **35**, 1853 (1966).

207. Я. М. Паушкин, Тематические и аналитические обзоры, ЦНИИТЭнефтехим., М., 1966.
208. D. Sinor, Adv. Polymer Sci., **4**, 1 (1966); перев. Хим. и технол. полимеров, **12**, 22 (1966).
209. A. Szent-Gyorgyi, Nature, **148**, 157 (1941).
210. L. Brillouin, Chaiers de physique, **134**, 1 (1961); Перев. Горизонты биохимии, «Мир», 1964, стр. 225.
211. J. Duchesne, J. Depirueux, A. Bertinchamps, N. Cornet, J. M. van der Kaas, Nature, **188**, 405 (1960).
212. D. D. Eley, Research, **12**, 293 (1959).
213. M. H. Cardew, D. D. Eley, Faraday Soc. Disc., **27**, 115 (1959).
214. D. D. Eley, D. I. Spivey, Nature, **188**, 725 (1960).
215. D. D. Eley, D. I. Spivey, Trans. Faraday Soc., **56**, 1432 (1960).
216. D. D. Eley, D. I. Spivey, Там же, **58**, 411 (1962).
217. K. M. Davis, D. D. Eley, R. S. Snart, Nature, **188**, 724 (1960).
218. D. Eley, in Horizons in Biochemistry ed. by M. Kasha and B. Pulman, Academic Press, p. 261 (1962). Перев.: Горизонты биохимии, «Мир», М., 1964, стр. 261.
219. B. Rosenberg, Nature, **27**, 364 (1962).
220. B. Rosenberg, J. Chem. Phys., **36**, 816 (1962).
221. R. C. Nelson, Там же, **39**, 112 (1963).
222. A. Т. Вартанян, ДАН, **149**, 812 (1963).
223. G. Mesnard, D. Vasilescu, C. r., **257**, 4177 (1963).
224. Ю. А. Владимиров, К. Н. Тимофеев, Биофизика, **11**, 33 (1966).
225. И. Б. Сидаравичюс, Вопр. радиоэлектроники, **12**, 105 (1964).
226. A. A. Newman, Brit. J. Photogr., **111**, 828 (1964).
227. A. A. Newman, Там же, **111**, 784 (1964).
228. I. W. Weigl, Intern. Koll. Wiss. Photogr., Zurich (1961).
229. W. Jaenicke, B. Lorentz, Ztschr. Elektrochem., **65**, 493 (1961).
230. P. M. Cassiers, J. Phot. Sci., **10**, 57 (1962).
231. P. M. Cassiers, Photogr. Correspond., **100**, 99 (1964).
232. C. I. Clauss, Photogr. Sci. Eng., **7**, 4 (1963).
233. H. Hoegl, Intern. conf. Photosensit. in solids, Abstracts D3, Chicago (1964); J. Phys. Chem., **69**, 730 (1965).
234. И. Сидаравичюс, Ф. А. Левина, Г. И. Рыбалко, А. М. Сладков, В. С. Мыльников, Ю. П. Кудрявцев, Л. Ю. Ухин, Опт. мех. пром., **5**, 27 (1966).
235. M. Sokolowski, W. Szymanowski, Bull. Acad. Pol. Sci., **8**, 191 (1960).
236. G. Oster, G. K. Oster, M. Kryszewski, Nature, **191**, 164 (1961).
237. G. Oster, G. K. Oster, M. Kryszewski, J. Pol. Sci., **57**, 937 (1962).
238. И. А. Акимов, Опт. мех. пром., **5**, 4 (1966).
239. В. С. Мыльников, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Л. К. Лунева, В. В. Коршак, А. Н. Теренин, ДАН, **144**, 840 (1962).
240. В. С. Мыльников, А. Н. Теренин, ДАН, **153**, 1381 (1963).
241. В. С. Мыльников, ДАН, **148**, 620 (1963).
242. В. С. Мыльников, Е. К. Пуцейко, А. Н. Теренин, ДАН, **149**, 897 (1963).
243. В. С. Мыльников, ДАН, **157**, 1184 (1964).
244. В. С. Мыльников, ЖФХ, **5**, 979 (1966).
245. Г. И. Лашков, В. С. Мыльников, Опт. и спектр., **20**, 86 (1966).
246. В. С. Мыльников, А. Н. Теренин, ДАН, **155**, 1167 (1964).
247. V. Mylnikov, A. Terenin, Molec. Phys., **8**, 387 (1964).
248. V. Mylnikov, A. Terenin, см. ⁴⁷, Preprint 128.
249. В. С. Мыльников, сб. Элементарные фотопроцессы в молекулах, «Наука», стр. 417 (1966).
250. В. С. Мыльников, Кандид. диссерт., ГОИ, Л., 1965.
251. В. С. Мыльников, Х. Л. Арван, ЖФХ, **40**, 2653 (1966).
252. В. С. Мыльников, ДАН, **175**, 726 (1967).
253. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Л. К. Лунева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1962**, 728.
254. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Л. К. Лунева, Там же, **1962**, 2251.
255. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, ДАН, **144**, 115 (1962).
256. А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Махсумов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1343; **1963**, 1852.
257. А. Роуз, Основы теории фотопроводимости, «Мир», М., 1966.
258. Л. Н. Ионоу, И. А. Акимов, А. Н. Теренин, ДАН, **169**, 550 (1966).
259. A. Terenin, I. A. Akimov, J. Phys. Chem., **69**, 730 (1965).
260. И. А. Акимов, в сб. Элементарные фотопроцессы в молекулах, «Наука», М.-Л., 1966.
261. Y. Hayashi, M. Kuroda, A. Inami, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1660 (1966).

262. Y. Hayashi, M. Kuroda, A. Inami, Там же, **39**, 1670 (1966).
263. A. Bradley, J. P. Hammes, J. Electr. Chem. Soc., **110**, 543 (1963).
264. A. Bradley, Trans. Faraday Soc., **61**, 773 (1965).
265. Б. Э. Давыдов, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьева, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 759.
266. Б. Э. Давыдов, И. А. Драбкин, Ю. В. Коршак, Л. Д. Розенштейн Там же, **1963**, 1664.
267. A. V. Topchiev, V. V. Korhak, U. A. Porov, L. D. Rosenstein, J. Polymer. Sci., Part C, **1963**, 1305.
268. Б. Э. Давыдов, Г. Н. Демидова, Ф. М. Насиров, Р. Н. Пирцхалава Л. Д. Розенштейн, Электрохимия, **1**, 876 (1965).
269. И. А. Драбкин, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1113.
270. Э. А. Силинь, Д. Э. Плумане, Электрохимия, **2**, 732 (1966).
271. K. Morimoto, Y. Hayashi, A. Inami, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1651 (1963).
272. A. Inami, K. Morimoto, I. Hayashi, Там же, **37**, 842 (1964).
273. L. Drechsell, P. Gorlich, Infrared Physics, **3**, 229 (1963).
274. S. Mrosowski, B. McMichael, E. A. Kmetko, Phys. Rev., **91**, 234 (1953).
275. B. McMichael, E. A. Kmetko, S. Mrosowski, J. Opt. Soc. Amer., **44**, 26 (1954).
276. H. I. Wintle, A. Charlesby, Photochem. and Photobiol., **1**, 231 (1962).
277. H. I. Wintle, Там же, **3**, 249 (1964); **4**, 83 (1965).
278. T. Tanaka, Y. Inuishi, Japan J. Appl. Phys., **5**, 974 (1966).
279. C. I. Liang, E. G. Scalco, Nature, **200**, 1319 (1963).
280. C. I. Liang, E. G. Scalco, Там же, **198**, 86 (1963).
281. C. I. Liang, E. G. Scalco, J. Chem. Phys., **40**, 919 (1964).
282. C. I. Liang, J. Chem. Phys., **43**, 1835 (1965).
283. Г. Н. Демидова, Р. Н. Пирцхалава, Л. Д. Розенштейн, М. П. Терпугова, И. Л. Котляревский, Электрохимия, **1**, 1145 (1965).
284. Ф. Ф. Коджеспиров, Ф. И. Коломойцев, Л. Я. Якунин, Изв. ВУЗов, Физика, **2**, 142 (1964).
285. Л. С. Полак, А. М. Нечушкин, А. Ф. Луний, Я. М. Паушкин, Тематич. и аналит. обзоры, ЦНИИТЭнефтехим., М., 1966, стр. 144.
286. H. Greig, R. C. A. Review, **23**, 413 (1962).
287. W. Mehl, N. F. Wolf, J. Phys. Chem. Solids, **25**, 1221 (1964).
288. M. Kryszewski, M. Scorko, J. Polymer Science, Part C, **1964**, 1401.
289. H. Meier, Ztschr. Wiss. Photogr., **53**, 1 (1958).
290. R. C. Nelson, J. Mol. Spectr., **7**, 439 (1961).
291. А. М. Мешков, Кандид. диссерт. ГОИ, Ленинград, 1966 г.
292. М. И. Клиnger, ДАН, **142**, 1065 (1962).
293. М. И. Клиnger, ДАН, **165**, 520 (1965).
294. И. Г. Ланг, Ю. А. Фирсов, ЖЭТФ, **43**, 1843 (1962).
295. S. H. Glarum, Phys. Chem. Solids, **24**, 1577 (1963).
296. А. Ф. Иоффе, Физика полупроводников, Изд. АН СССР, М., 1957.
297. А. И. Губанов, Квантово-электронная теория аморфных проводников, Изд. АН СССР, 1963.
298. W. A. Little, Phys. Rev., **134**, 1416 (1964).
299. W. A. Little, Scient. Amer., **212**, 21 (1965). Перевод: Усп. физич. наук, **86**, 315 (1965).
300. А. А. Берлин, И. А. Драбкин, Л. Д. Розенштейн, М. И. Черкашин, М. Г. Чаусер, П. П. Касилица, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1339.