

УДК 541.14; 547.212.4

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

B. С. Мыльников

Обзор посвящен анализу известных к настоящему времени фотоэлектрических явлений в органических полимерах. Основное внимание уделено рассмотрению экспериментальных и теоретических данных, связанных с механизмом фотопроводимости. Показана общность проявления макроскопических фотоэлектрических свойств в полимерах и неорганических и низкомолекулярных органических фотополупроводниках.

Библиография — 218 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1821
II. Полимеры с тройными связями в цепи сопряжения	1823
III. Продукты термической и радиационнотермической обработки полимеров	1825
IV. Полимеры с двойными связями гетероатомами и гетероциклами в цепи сопряжения	1826
V. Полимеры с насыщенными главными цепями	1829
VI. Механизм фотопроводимости в органических полимерах	1833

I. ВВЕДЕНИЕ

Отдельные наблюдения внутреннего фотоэффекта в органических полимерах начала шестидесятых годов в настоящее время сменились регулярными и планомерными исследованиями. Вместе с тем, небольшие разделы в ряде монографий по органическим полупроводникам¹⁻¹⁰ и единственный, опубликованный ранее, обзор¹¹, посвященный фотоэлектрическим свойствам органических полимеров, устарели и не дают полного представления о современном состоянии этой области науки.

В предлагаемом обзоре сделана попытка обобщить известные к настоящему времени сведения по фотоэлектронике органических полимеров, за исключением металлоорганических и координационных. Последние рассмотрены в работе¹².

Исследование фотоэлектрических явлений открывает большие возможности изучения механизма генерации носителей заряда, их дрейфа, рекомбинации, а также анализа химической и физической структуры органических полимеров в самом широком смысле слова. Использование светового луча обеспечивает большую скорость передачи информации, развязку между отдельными каналами связи, высокую информационную ёмкость и направленность сигналов. В этой связи органические полимеры с их специфическими физико-химическими свойствами представляются весьма перспективными материалами для фоточувствительных элементов с широким диапазоном использования в различных технических устройствах.

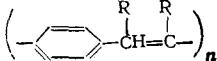
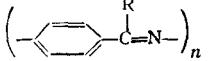
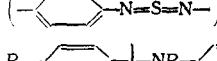
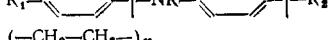
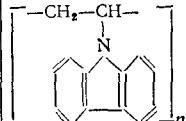
Типы известных к настоящему времени фоточувствительных органических полимеров представлены в таблице.

ТАБЛИЦА

Органические полимеры-фотополупроводники

№ п/п	Название	Структурная формула звена	Ссылки на литературу
1	Полинины (R — алифатические, ароматические и гетероциклические радикалы)	R'—(—C≡C—R—C≡C—) _n —R'	11; 13—28
		R—(—C≡C—) _n R	
2	Продукты пиролиза: а) полиакрилонитрила, б) целлофана, в) фенолоформальдегидной смолы, г) поливинилфторида		32, 33, 40, 41 32, 33 35, 188 34
3	Продукты фотохимической обработки сополимера винилиденхлорида и винилхлорида		44—46
4	Ацихионорадикальные полимеры (ПАХР)		36—39
5	Полиакрилонитрил и его комплексы	(OH ₂ —CH— C≡N) _n	40—43
6	Продукты радиационно-термического модификации: а) полиэтилена, б) поливинилацетата, в) полимидаэпирролонов		4, 52—55 53 56
7	Полицианофосфорные основания и полизазины R=H, Ph; R'=P—C ₆ H ₄	O=C=N—R'—N=] _{H₂}	57—59, 68, 69
8	Полиазополиарены	[—N=N—Ar—] _n	60
9	Продукты катализической и термической полимеризации полидифенилендиацитена		62
10	Поливинилены	(—C=C—) _n	61, 63, 65—70, 75—77, 81—84, 100 121, 134
11	Полимеры диамидов кислот R=—CH ₂ ; —CH ₂ —CH ₂ ; —CH=CH		64
12	Полифенилены		61, 65, 66, 135
13	Полистиролпиримиды		71
14	Полимеры, полученные полимеризацией в разряде мономеров, содержащих атомы серы, селена, азота и различных металлов		72—74

ТАБЛИЦА (окончание) 1

№ п/п	Название	Структурная формула звена	Ссылки на литературу
15	Поликсилидены		78, 79
16	Полиариленазометины		78, 79
17	Полиарилентиодимины		78, 79
18	Олигоанилины		80
19	Полиэтилен	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	85—93, 95—100
20	Поливиниловые полимеры с ароматическими и гетероциклическими боковыми заместителями ⁴	$(-\text{CH}_2-\overset{\underset{\text{R}}{\mid}}{\text{CH}}-)_n$	101, 102, 107—113, 117, 135, 180, 183, 186
21	Полистирол	$(-\text{CH}_2-\overset{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\mid}}{\text{CH}}-)_n$	103—110, 114—116 135, 176 123, 131—133
a)	комpleksy polistirola		
22	Поливинилхлорид	$(-\text{CH}_2-\overset{\underset{\text{Cl}}{\mid}}{\text{CH}}-)_n$	118, 184, 185
23	Поли-9-винилантрацен	$(-\text{CH}_2-\overset{\underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_3}{\mid}}{\text{CH}}-)_n$	183
24	Полиаценафтилен	$(-\text{HC}-\overset{\underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_3}{\mid}}{\text{CH}}-)_n$	181, 182
25	Поливинилкарбазол		134—143, 165—173 179, 212—218
a)	Комплексы поливинилкарбазола		144—151, 162—164
b)	Поливинилкарбазол с сенсибилизаторами		21, 24, 129, 134—139, 142—145, 151—161
c)	поливинилкарбазол с аморфным селеном		174—176
26	Полимеры с введенными фотополупроводниками		120—130, 177
27	Биополимеры		189—204

II. ПОЛИМЕРЫ С ТРОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ В ЦЕПИ СОПРЯЖЕНИЯ

Одним из первых макромолекулярных соединений, в которых был обнаружен¹³ и систематически изучался^{11, 13—28} внутренний фотоэффект, являются полиины — соединения с тройными C≡C-связями в цепи сопряжения. Были изучены основные параметры, определяющие фотопроводимость и фото-э. д. с. в полиинах. В частности, было показано, что зависимость фототока i_Φ от освещенности (L) выражается формулой

$i_\phi = \alpha L^n$, где $0,5 \leq n \leq -1$ ^{11, 17-19}, фототок пропорционален напряжению в степени n , где $1,2 < n < 1,7$ ¹⁷⁻¹⁹. Знак носителей фототока в подавляющем большинстве полиинов положительный^{11, 13, 15-19}, кинетика фотопроводимости характеризуется временем релаксации от 10^{-5} сек. до нескольких минут и подчиняется гиперболической зависимости¹⁴.

Исследование спектров фотопроводимости, фото-э. д. с. и поглощения и их сравнение между собой^{13, 15-22} позволило установить, что полиины являются собственными полупроводниками, определить оптические энергии активации фотопроводимости и показать, что первичной стадией генерации носителей заряда в полимерах является образование возбужденных молекулярных состояний — экситонов. Было установлено активационное действие предварительного УФ-облучения на фотоэлектрическую чувствительность полиинов^{13, 15}. Типичные спектральные кривые для полиинов приведены на рис. 1 на примере поли(*p,p'*-диэтилазобензола)

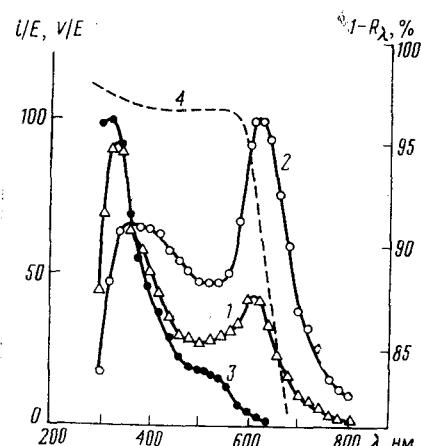
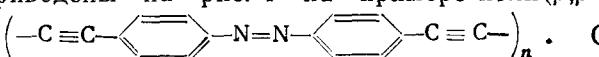


Рис. 1. Спектры поли-(*p, p'*-диэтилазобензола) по^{15, 20}: 1 — фотопроводимости; 2 — то же после предварительной засветки слоя УФ-светом (10 мин); 3 — фото-э. д. с. после предварительной засветки УФ-светом (10 мин); 4 — спектр отражения незасвеченного полимера.

Энергии активации фотопроводимости, определенные по спектрам фотопроводимости и фото-э. д. с., лежат в интервале от 1,5 до 2,5 эв, совпадают между собой и с краем фундаментального поглощения. Это свидетельствует о собственном характере проводимости в полиинах. Оптическая энергия активации фотопроводимости совпадает с энергией активации электропроводности¹⁵, что указывает на единую природу этих процессов. Главный максимум фотопроводности, как и в неорганических полупроводниках, расположен на спаде фундаментального поглощения, что обусловлено, по-видимому, большой скоростью поверхностной рекомбинации. На примере полиинов предложено рассматривать фотопроводимость в полимерах как многоступенчатый процесс, идущий через образование экситона с его последующей диссоциацией при взаимодействии с дефектом или другим экситоном^{13, 15-19}. Сравнение спектров поглощения полиинов

в растворе и в твердой фазе¹⁶ указывает на усиление межмолекулярного взаимодействия в последнем случае. Изменение фоточувствительности полимеров под действием предварительного УФ-излучения объяснено ионизацией молекул с последующей фотополимеризацией^{11, 13, 15}, приводящей к созданию заряженных локальных центров, что подтверждено наличием фотоиндуцированного сигнала ЭПР¹⁷⁻²⁰. Отметим в этой связи, что Вегнер, облучая мономеры с тройными сопряженными связями УФ-светом или высокоенергетическими электронами, получал фотопроводящие полимеры²⁸. Фотохимическое модифицирование мономеров с тройными связями и полиацетиленов, проведившееся в работах²⁹⁻³¹, представляет интерес для ряда регистрирующих систем. Можно полагать, что во всех рассмотренных случаях первичным актом фотохимических реакций является образование свободных электронов. Это делает исследование фотоэлектрических свойств наиболее перспективными для

понимания элементарных актов фотохимических реакций. Обнаружение фотопроводимости позволило применить полиины в качестве материала для изготовления электрофотографических слоев^{21, 22}. Исследование полиинов в электрофотографическом режиме^{24, 25} подтвердило ряд эффектов и закономерностей, наблюдавшихся в режимах фотопроводимости и фото-э. д.с. (знак носителя, спектральные характеристики, активация фоточувствительности УФ-светом и т. п.) и позволило получить ряд новых сведений о свойствах электрофотографических слоев на основе фоточувствительных полимеров с тройными связями в цепи сопряжения. Отметим также, что фоточувствительность полиинов может быть сенсибилизирована красителями к более длинноволновому участку спектра^{18, 19, 24}.

III. ПРОДУКТЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ И РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Методы термической и радиационно-термической обработки полимеров были на первых этапах одними из основных при получении органических полимерных систем с полупроводниковыми свойствами. Первыми работами по фотоэлектронике этих систем являются, по-видимому, краткие сообщения Мрозовского с сотр. о возможности применения пиролизованных при 800° пленок целлофана и полиакрилонитрила в качестве ИК-детекторов с чувствительностью до 5 μ^{32, 33}.

В дальнейшем для ИК-детекторов были предложены пирополимеры на основе поливинилфторида и фенольноформальдегидной смолы^{34, 35}. Фотопроводимость сопряженных полимеров на основе аценихионрадикальных систем, полиациенов, анилинового черного и т. п. наблюдали Поль с сотр.^{36–39}, установившие, что проводимость этих соединений *n*- и *p*-типа может изменяться от 10³ до 10¹³ Ω⁻¹·см⁻¹, а подвижность носителей заряда от 10⁻⁶ до 100 см²/в·сек.

Детально фотопроводимость продуктов пиролиза полиакрилонитрила исследовал Розенштейн с сотр.^{40, 41}. Было показано, что на начальной стадии термолиза при 200–300° в полимере за счет циклизации по нитрильным группам образуются статистически неизменные по длиnam участки сопряжения. Кинетика нарастания фотопроводимости в процессе термообработки совпадает с кинетикой нарастания числа сопряженных участков. Таким образом, на этой стадии рост фотопроводимости обусловлен только увеличением числа поглощающих центров, а не изменением подвижности носителей. При увеличении температуры обработки спектры фотопроводимости уширяются и смещаются в длинноволновую область с одновременным увеличением абсолютной величины фотопроводимости и уменьшением времени ее релаксации. Оценки верхней границы подвижности с использованием зависимостей зонной модели показали ее рост от 10⁻² до 40 см²/в·сек при увеличении температуры термолиза от 200 до 500°. Основным результатом работ по фотопроводимости полиакрилонитрила следует считать установление достаточности сопряженных связей для появления электронной проводимости. Необходимо отметить, что фотопроводимость у полиакрилонитрила может также наблюдаться при образовании комплексов полимера с растворителями, донорными и акцепторными молекулами и в процессе его обработки ИК-излучением^{42, 43}.

Облучение УФ-светом сopolимера винилиденхлорида и винилхлорида приводит к появлению фоточувствительности в образовавшемся продукте^{44–46}. Природа фотопроводимости связывается с образующимися подоблучением свободными радикалами на основании того, что условия, которые индуцируют и уничтожают сигнал ЭПР, влияют на величину

фотопроводимости в том же направлении. Индуцированная проводимость и э. д. с. полимерных материалов наблюдается и при более коротком излучении, например рентгеновском⁴⁷⁻⁵¹.

Продукты радиационно-термического модифицирования полиэтилена исследовал Ванников с сотр.^{52, 53}. В области 300—900 нм наблюдалась фототоки $\sim 10^{-12}$ — 10^{-14} а при энергиях светового потока 6 мвт/см² с кратностью (отношение фототока к темновому току) > 10 . Энергия активации фотопроводимости (ΔE_ϕ) оказалась значительно меньше энергии активации электропроводности (ΔE_t) и понижалась с увеличением энергии кванта при переходе к образцам с более глубокой обработкой. Понижение ΔE_ϕ , по-видимому, обусловлено сближением уровня проводимости полимера с локальными уровнями, определяющими температурную зависимость фотопроводимости. Продукты на основе поливинилацетата в тех же условиях обладают фоточувствительностью на два порядка большей, чем модифицированный полиэтилен⁵³.

Предварительное облучение высокоенергетическими электронами полиэтилена высокого давления приводило к резкому увеличению фототока, основная область чувствительности которого располагалась в близкой ИК-области^{54, 55}. В этом случае облучение приводило к возникновению ловушек донорного и акцепторного типов, образованию двойных связей в цепях и сшиванию отдельных макромолекул. По-видимому, имеется корреляция между этими двойными связями и ловушками донорного типа. Авторы приводят энергетическую диаграмму облученного полиэтилена с уровнями ловушек 0,5; 1,1 и 1,7 эв ниже зоны проводимости. Энергии активации для фотопроводимости и электропроводности совпадают. Вольтамперные характеристики фототока свидетельствуют о большой роли объемных зарядов в формировании фотоотклика.

Для полимидазопирроловонов⁵⁶ при энергиях ~ 15 мвт/см² (полихроматический свет) наблюдаемый ток в 300 раз превышал темновой. Максимальная фоточувствительность достигалась после вулканизации при 300° в течение 24 часов. При этом фоточувствительность наблюдалась в УФ-, видимой и близкой ИК-области с максимумами у 610 и 550 нм. Спектр фотопроводимости сдвинут в длинноволновую область приблизительно на 35 нм по сравнению с оптическим спектром поглощения. Попытки сенсибилизировать фоточувствительность полимеров красителями к успеху не привели. В интервале напряженностей от 10^2 до 10^5 в/см фототок подчиняется закону Ома. Наблюдавшаяся термическая активация фототока позволяет предположить, что генерация носителей фототока обусловлена более сложным механизмом, чем одноступенчатый⁵⁶.

IV. ПОЛИМЕРЫ С ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ, ГЕТЕРОАТОМАМИ И ГЕТЕРОЦИКЛАМИ В ЦЕПИ СОПРЯЖЕНИЯ

В этом классе веществ фотопроводимость была обнаружена вначале для некоторых полишиффовых оснований и полиазинов⁵⁷⁻⁵⁹. Для всех образцов люксамперная зависимость фототока была найдена сублинейной. Фототок увеличивался с температурой по экспоненциальному закону с энергиями активации $\sim 0,1$ — $0,2$ эв. Значительные поляризационные явления затрудняли интерпретацию результатов.

Для полиазополиаренов⁶⁰ и их углеродных аналогов⁶¹ было показано, что при сокращении длины системы сопряжения наблюдается уменьшение фототока в области максимального поглощения с одновременным уменьшением термической энергии активации электропроводности и гипсохромным сдвигом в оптических спектрах. Интересно, что энергия активации фотопроводимости увеличивается с уменьшением энергии кванта. Авторы связывают это с молекулярно-весовым распределением в поли-

мере, что требует детальной проверки. Возможно, что в этом случае существуют определенные перспективы контроля и определения молекулярно-весового распределения в полимерах методами фотопроводимости. Зависимость энергии активации фотопроводимости от длины волны была обнаружена также и для полидифенилдиацетиленов⁶², что связано с различной глубиной уровней прилипания, участвующих в фотопроводимости. Для поли- ω -иодфенилацетиленов показано, что поглощение различных фракций в области 400—1100 нм не зависит от молекулярного веса полимера, а длина участков сопряжения меньше длины макромолекулы⁶³. Спектр фотопроводимости совпадал с ходом оптического спектра поглощения. Фотоэлектрическая чувствительность группы лестничных полимеров отмечена Полаком с сотр.⁶⁴. Кислород подавлял фотопроводимость.

Фотопроводимость поли-*p*-фениленов и ряда поливиниленов была установлена и изучена Беком^{65, 66}. В зависимости от условий полимеризации и содержания кислорода удельное сопротивление образцов составляло 10—10¹⁵ ом·см, энергия активации фотопроводимости изменялась в пределах 0,025—0,96 эв. Для рассмотренных полимеров предложен туннельный механизм перехода носителей через потенциальные барьеры и приведена оценка величины подвижности носителей (0,6 см²/в·сек).

Вопросам связи между структурой и фотоэлектрическими свойствами полиенов (полифенилацетилен, полидифенилацетилен), аценовых структур (полидифенилбутадиин), структур с гетероатомами в цепи сопряжения и полишиффовых оснований посвящены работы Гренишина и Черкасова с сотр.^{67—70}. Различными методами подтверждено, что размер макромолекулы значительно превышает величину среднего участка сопряжения. Для полишиффовых оснований⁶⁸ показано, что фоточувствительность не зависит от молекулярного веса в интервале 200—1000, но возрастает на порядок при переходе от аморфных структур к кристаллическим. В электрофотографическом режиме полимеры со связями С—N обнаруживают фотопроводимость в УФ-области спектра с величиной квантовой эффективности 5·10⁻⁶—10⁻⁴ эл/квант⁶⁹. При этом эффективность растет с увеличением степени делокализации электронов по цепи сопряжения молекулы и повышении регулярности структуры. Как правило, фоточувствительность кристаллических структур больше, чем аморфных. Общим выводом является утверждение, что участки π-сопряжения в полимерах по своим размерам не превышают таковые в низкомолекулярных органических полупроводниках, и, следовательно, их электронная природа одинакова. По-видимому, такое утверждение справедливо только для стадии генерации фотоносителей. Согласно мнению авторов⁷⁰, эта стадия, как и в полиинах проходит через образование и распад экситонов.

Зависимость фотопроводимости от химической структуры макромолекулы изучалась для полистирилпиримидинов⁷¹. В интегральном свете для некоторых полимеров кратность составляла около четырех порядков. Показано, что в вакууме фототок почти на два порядка больше, чем на воздухе; стационарная фотопроводимость устанавливается за 1—2 минуты; область фоточувствительности охватывает интервал от 400 до 900 нм. При этом максимумы в спектрах фотопроводимости совпадают с минимумами в спектрах поглощения. Конкретного механизма фотопроводимости в работе⁷¹ не предлагается. Следует отметить, что при изучении влияния химической структуры на величину фотопроводимости авторы не учитывали изменение спектров поглощения этих соединений, что заставляет с осторожностью относиться к полученным ими результатам.

Фотопроводимость в видимой области спектра с кратностью ~ 3 по-рядков наблюдалась в пленках, полученных полимеризацией в тлеющем разряде мономеров, содержащих атомы азота, серы, селена и некоторых металлов^{72, 73}. Существенное увеличение фотопроводимости наблюдалось при добавлении следов иода в процессе полимеризации. Энергия активации фотопроводимости составляла 0,25 эв в интервале 25—175° и 0,05 эв — при более низких температурах. Первичным актом генера-

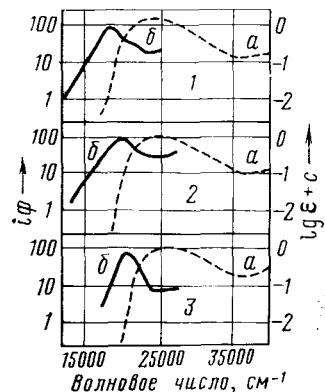
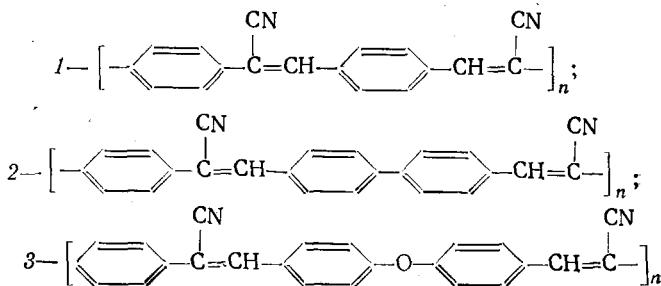


Рис. 2. Спектры диффузного отражения (*a*) и фотопроводимости (*b*) поликсилиденов по ^{79}Si :



ции носителей фототока, по мнению авторов, является образование экситонов. К сожалению, в работе отсутствуют сведения о структуре получавшихся в разряде полимерных пленок. Возможно, что в пленках присутствует ряд мономерных соединений, определяющих их свойства. Отметим, что полученные в разряде пленки по данным фотоэмиссии⁷⁴ ведут себя как большие ненасыщенные молекулы, а не как полимеры.

В присутствии дегидрирующих агентов из поливинилового спирта получается полимер с фоточувствительностью в близкой ИК-области спектра и электронной проводимостью с концентрацией носителей заряда 10^{16} см^{-3} и подвижностью $10^{-3} \text{ см}^2/\text{в.сек}$, определенных по постоянной Холла⁷⁵. Фоточувствительность до 8 μ наблюдается у полиацетилены, полученного с помощью катализатора Натта — Циглера⁷⁶. Для этого полимера энергии термической активации электропроводности и фотопроводимости совпадают и равны 0,27 эв. По мнению авторов⁷⁶, эта энергия необходима для перевода электронов с примесных уровней в зону проводимости. Продолжительное освещение приводило к уменьшению фотопроводимости.

Отметим, что, наряду с косвенными оценками, в последнее время начаты прямые измерения величин подвижностей носителей в полимерах. Так, для полидифенилбутадиинов и поли(галогенофенилацетиленов)⁷⁷ значения подвижности были определены равными 10^{-3} — $10^{-5} \text{ см}^2/\text{в.сек.}$. Результаты показывают, что в этих полимерах присутствует большое число уровней захвата.

Весьма интересны работы по фотопроводимости поликсилиденов^{78, 79}. Установлено, что главные максимумы их фотопроводимости расположены на спаде фундаментального поглощения, а в области сильного поглощения имеет место антикорреляция. Типичные результаты приведены на рис. 2. Показана корреляция между оптической энергией активации фотопроводимости, энергией активации электропроводимости и теоретически рассчитанными энергиями $\pi - \pi^*$ -переходов в изолированных полимерных молекулах. Начиная с четырех мономерных звеньев, оптические спектры поглощения, флюoresценции и фототока очень мало-

различаются. Это указывает на то, что ответственными за фотофизические процессы в полимерах являются электронные переходы в небольших сопряженных участках. Фотопроводимость, по мнению авторов, обусловлена чисто электронными переходами, несмотря на то, что наблюдалась термическая энергия активации фотопроводимости. Предварительное облучение УФ-светом приводит к появлению нового максимума в длинноволновой области спектра, что напоминает аналогичное явление, установленное для полиинов^{10, 13, 20}. Интересен отмеченный авторами факт противоположного влияния кислорода на величину фотопроводимости при низких и высоких температурах. Найдено, что термическая энергия активации фотопроводимости лежит в пределах 0,03—0,2 эв и величина ее зависит от окружающей атмосферы. В тех же работах обнаружена фотопроводимость вплоть до близкой ИК-области спектра у полиариленазометинов и полиарилентиодимидов. Все эти полимеры обладают высоким сопротивлением и могут найти применение в электрофотографии.

Фотоэлектрические свойства олигоанилинов обнаружены и изучены в работе⁸⁰. Показано, что в большинстве соединений основными носителями являются дырки. Оптическая энергия активации фотопроводимости определяется мелкими ловушками. Спектры фотопроводимости воспроизводят спектры поглощения в видимой и близкой ИК-области спектра.

В заключение этого раздела отметим работы, в которых наблюдалось резкое увеличение фоточувствительности органических полимеров с сопряженными связями при их взаимодействии с низкомолекулярными электроноакцепторными соединениями^{81—83}. Природа этого явления, по-видимому, связана с эффектом спектральной сенсибилизации низкомолекулярных органических полупроводников органическими полимерами с сопряженными связями⁸⁴.

V. ПОЛИМЕРЫ С НАСЫЩЕННЫМИ ГЛАВНЫМИ ЦЕПЯМИ

В последнее время резко повысился интерес к фотоэлектрическим процессам в полимерах с насыщенными главными цепями, где сопряженные связи или полностью отсутствуют, или имеются в боковых ароматических или гетероциклических группах.

Уже отмечалось, что некоторые виды полиэтилена после термической или радиационно-термической обработки проявляют фотоэлектрические свойства, обусловленные образованием участков с сопряженными связями^{47, 52, 54, 55}. В работах Винтла с сотр. наблюдалась и исследовалась фотопроводимость в исходном полиэтилене низкого давления^{85—93}. В этих работах наиболее интересен вывод, сделанный на основе рассмотрения спектров поглощения полимера в растворе и в пленке, о наличии поглощения твердой структурой полимера. Отсутствие корреляции спектров фотопроводимости и поглощения привело авторов к выводу о примесной природе фотопроводимости. Механизм возникновения свободных носителей в полиэтилене рассматривался как распределение зарядов в серии беспорядочно соединенных барьерающих структур. Заметим, что барьеры между находящимися в контакте отдельно сформированными монокристаллами полиэтилена были обнаружены ван-Роггеном⁹⁴. При наложении внешнего поля такие структуры работают как генераторы тока. Данные термolumинесценции подтверждают электронную, а не ионную природу проводимости⁹⁵. С применением элементов зонной теории при наличии ближнего порядка, для случая в захваченных полимерной цепью зарядов, было показано экспоненциальное

распределение ловушек по энергиям⁸⁸. При этом оказалось, что зоны проводимости очень узки, а подвижность имеет термическую энергию активации 0,1 эв. Было показано, что спектр фотопроводимости полиэтилена в интервале 180—360 нм определяется соответствующей структурой в оптическом спектре поглощения и инжекцией электронов из металлических электродов с характеристической для них длиной волны^{90, 91}. Фотоэлектрические явления, обусловленные в основном контактно-поляризационными процессами, наблюдались для полиэтилена в видимой и в близкой ИК-области спектра от 0,6 до 1,7 мк^{89, 91}. Вопросы, связанные с природой фотоэлектрических процессов в полиэтилене и ролью контактов, обсуждаются также в работах^{91–93, 96, 98, 99}. Наблюдение большого фототока при положительных полярностях на переднем электроде приводит к выводу, что фототок обусловлен фотоинжекцией дырок, процесс переноса которых определяется эмиссией типа Шоттки⁹⁶. Подвижность носителей зарядов в полиэтилене оценивается величиной 10^{-5} см²/в·сек с энергией активации $\sim 0,25$ эв, что связывается с термической активацией зарядов из ловушек или прыжковым механизмом проводимости⁹⁹. Температурная зависимость фотопроводимости в полиэтилене изучалась также в работе⁹⁷. Следует отметить, что работы по фотоэлектрическим процессам в полиэтилене иногда противоречивы, особенно в части определения знака носителя зарядов, подвижности и интерпретации контактно-поляризационных явлений.

Крижевски с сотр.¹⁰⁰ наблюдали фотопроводимость в полиэтилене и ряде виниловых полимеров в УФ-области; кратность тока достигала 100. Существенно, что в полимерах с большей степенью кристалличности наблюдается больший фототок; четкой связи фототока с химической структурой не установлено. Работами^{101, 102} круг «насыщенных» полимеров (т. е. не содержащих больших сопряженных фрагментов), в которых наблюдаются фотоэлектрические процессы, был значительно расширен. Предполагается, что эмитированные из электродов фотоэлектроны обусловливают процесс проводимости по ловушкам. В отдельных исследованных коммерческих полимерах (полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиэтилентерефталат, поливинилпирролидон и др.) кратность тока достигала 10^4 . Для ряда полимеров (поливинилфторид, нейлон 66, витон, и т. д.) плотность фототока доходила до 10^{-5} а/см², что представляет интерес для технических целей. Специальных мер по очистке указанных коммерческих полимеров не принималось, и большинство фотоэлектрических процессов в них, по-видимому, обусловлено наличием примесей и контактными явлениями.

Весьма интересна группа работ, посвященных фотопроводимости насыщенных органических полимеров в вакуумной области спектра. Для полистирола наблюдалось увеличение фототока, начиная от 1400 до 500 Å¹⁰³. Так как порог ионизации молекул бензола составляет 1330 Å, можно считать, что для освобождения электрона в зону проводимости требуется полная энергия ионизации. Несовпадение спектров поглощения и фотопроводимости интерпретируется в данном случае как отсутствие экситонной стадии при генерации photoносителей. Следует, однако, отметить, что при этом не учитывалось влияние толщины образцов на спектр фотопроводимости. Интересен факт одновременного увеличения фототока и флюoresценции в области короче 1400 Å. В работах^{104, 105} подробно анализируются эффекты памяти, вольтамперные и люксамперные зависимости в полистироле. При определенных значениях напряжения, которые зависят от интенсивности света, вольтамперные характеристики насыщаются. В этом же интервале наблюдаются осцилляции фототока. Подвижность в аморфном полистироле состав-

ляет $5 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ ¹⁰⁶; прыжковый перенос заряда имеет слабую температурную зависимость при перескоках между цепями молекул и сильную — для перескоков между ловушками.

Вопросам фотоэлектрических свойств насыщенных полимеров типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ посвящен цикл работ Гренишина и Черкасова с сотр.¹⁰⁷⁻¹¹³, впервые поставивших вопрос о применении таких систем для регистрации изображения (электрография, фототермопластическая запись) в области спектра от 110 до 400 нм. В электрофотографическом режиме наибольшей фоточувствительностью обладали слои полиакрилонитрила, а наименее — поливинилхлорида. Показано, что величина сдвига в виниловых полимерах (произведение времени жизни носителей на их подвижность) составляла $10^{-10} \text{ см}^2/\text{в}$. Учитывая, что подвижность в полимерах такого типа $10^{-3}-10^{-4} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ ¹¹⁴, время жизни носителей составляет $10^{-7}-10^{-6} \text{ сек}$. В области 110—160 нм квантовый выход фотопроводимости полистирола составляет 2%. Исследование спектров оптического поглощения, отражения и фотопроводимости привело авторов к выводу, что поглощенная энергия в виде экситонного возбуждения передается от «насыщенных» участков к боковым ароматическим заместителям, где и происходит диссоциация с образованием свободных носителей¹⁰⁸⁻¹¹². Анализ спектров полистирола показал, что в области до 8 эв поглощение определяется свойствами мономерного звена, а при больших энергиях — электронами основной цепи. Абсолютный квантовый выход фотоэффекта в области 6 эв составлял $10^{-4} \text{ эл}/\text{квант}$. С увеличением энергии кванта выход растет, достигая 0,4 эл/квант при энергиях 21 эв. Такое высокое значение квантового выхода может указывать на наличие высоколежащей широкой зоны проводимости в полимере. Частичная критика результатов измерения спектров фотопроводимости полистирола содержится в работах^{115, 116}, где отмечено, что наложение сильного электрического поля в электрофотографическом режиме может привести к искажению электронных уровней в полимере и тем самым к трудностям разделения электронов, участвующих во внешнем и внутреннем фотоэффекте. Для полистирола авторами приведена «зонная» модель с электронным сродством $\sim 1,2$ эв.

Фотоэлектрическая работа выхода для поливинилкарбазола (5,8 эв), полиметилметакрилата (5,9 эв), поливинилбутираля (6,7 эв) и полистирола (7,0 эв) измерена в работе Вилесова с сотр.¹¹⁷. Среди работ по фотоэлектронике «насыщенных» полимерных соединений следует также отметить исследования импульсной фотопроводимости и осцилляциям фототока в поливинилхлориде¹¹⁸, а также термически стимулированной проводимости поливинилфторида¹¹⁹.

Большой интерес представляют фоточувствительные системы из органических полимеров с введенными в них различными фоточувствительными полупроводниками типа ZnS, CdS, ZnCl₂, ионами металлов, красителями и различными допирующими агентами¹²⁰⁻¹³⁰.

Весьма перспективны развивающиеся в последние годы исследования фотоэлектрических свойств комплексов с переносом заряда (КПЗ), образованных двумя или большим числом молекул. Отличительными чертами таких систем следует считать появление низкоэнергетической полосы оптического поглощения и фоточувствительности, обусловленной переносом заряда и резкое увеличение проводимости и фотопроводимости системы по сравнению с исходными соединениями. Фотоэлектронике КПЗ полистирола посвящены работы^{123, 131-133}. Одной из первых и до настоящего времени одной из наиболее активно исследуемых фоточувствительных полимерных систем является поливинилкарбазол (ПВК)¹³⁴⁻¹⁴³ и его комплексы^{144-151, 162-164}, интерес к которым обусловлен

в первую очередь возможным техническим применением в бессеребряных процессах регистрации изображения — электрофотографии, фототермопластической записи и т. п.^{134—143}. Ссылки на раннюю патентную литературу по ПВК можно найти в работе Хегля¹³⁵, где приводятся также сведения о фотопроводимости ряда полимеров с гетероциклическими и ароматическими группами в цепи и их комплексов. Наиболее фоточувствительными, по-видимому, являются комплексы ПВК с три-нитрофлюореном^{138, 145—149}, электрофотографические слои из которых сравнимы по большинству характеристик со слоями на основе селена¹³⁸. Квантовый выход в таких слоях достигает 0,15. С применением лазерного источника было показано, что несмотря на весьма низкую подвижность ($5 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{в.сек}$) величина константы скорости рекомбинационных процессов сравнима с величинами констант для ненеорганических полупроводников. Обсуждение природы генерации и переноса носителей зарядов в таких системах проведено в работах^{148, 149}. Фотопроводимость и фотоиндексированный сигнал ЭПР в комплексах ПВК с динитробензолом обнаружены в работах^{150, 151}. Херман и Рембаум исследовали комплексы ПВК с иодом и обнаружили, что знаки носителей, определенные по эффекту Холла и Дембера-Эффекту, различаются^{162—164}. Спектры фоточувствительности таких комплексов охватывают видимую область с максимумами в областях 400—500 и 700—800 нм. Чистый ПВК обладает фотоэлектрической чувствительностью в УФ-области спектра (рис. 3). Поэтому большое значение для технических целей приобретает сенсибилизация фоточувствительности к видимому участку спектра. Вопросам спектральной сенсибилизации ПВК красителями посвящено значительное число работ^{129, 134—139, 142—145, 151—159}, рассмотрение которых может представить предмет самостоятельного обзора. Расширение спектральной чувствительности ПВК может быть достигнуто введением в него и других соединений, например, органоацетиленидов меди и полиинов^{21, 24, 160, 161}.

В чистом ПВК подвижность дырок при комнатной температуре составляет $10^{-3} \text{ см}^2/\text{в.сек}$ с термической энергией активации 0,12 эв^{165, 166}. Фотогенерация идет с высокой квантовой эффективностью ($\sim 0,1$) и сильно зависит от электрического поля^{166, 167}. В этом смысле интересно наблюдение тушения фотолюминесценции ПВК электрическим полем¹⁶⁸. Исследование природы электропроводности ПВК и структуры ловушек проведено в работах^{169, 170}.

Изучению фотоэлектрических явлений на контакте ПВК с металлами посвящены работы^{171—173}. Пороговые значения фотоэмиссии в ПВК составляли: для золота 1,28 эв, для меди 1,48 эв и для алюминия 1,53 эв. Потолок валентной зоны ПВК отстоит от уровня вакуума на $6,1 \pm 0,4$ эв. Проявление тонкой структуры в спектре квантового выхода связывается с расщеплением электронных энергетических уровней в ПВК за счет вибрационных колебаний молекул. Оценка ширины верхней валентной зоны в ПВК дала значение меньше 0,11 эв. Предполагается¹⁷³, что промежуточной стадией при генерации носителей является образование

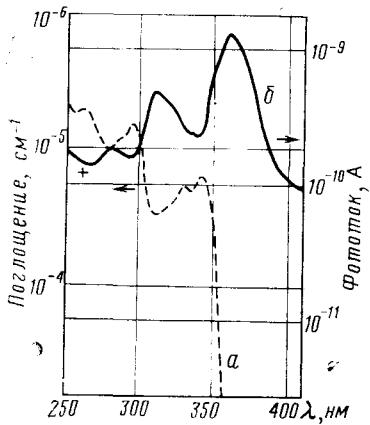


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и фотопроводимости (б) поливинилкарбазола по¹⁷⁹. Освещаемый электрод — положительной полярности

негативного источника было показано, что несмотря на весьма низкую подвижность ($5 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{в.сек}$) величина константы скорости рекомбинационных процессов сравнима с величинами констант для ненеорганических полупроводников. Обсуждение природы генерации и переноса носителей зарядов в таких системах проведено в работах^{148, 149}. Фотопроводимость и фотоиндексированный сигнал ЭПР в комплексах ПВК с динитробензолом обнаружены в работах^{150, 151}. Херман и Рембаум исследовали комплексы ПВК с иодом и обнаружили, что знаки носителей, определенные по эффекту Холла и Дембера-Эффекту, различаются^{162—164}. Спектры фоточувствительности таких комплексов охватывают видимую область с максимумами в областях 400—500 и 700—800 нм. Чистый ПВК обладает фотоэлектрической чувствительностью в УФ-области спектра (рис. 3). Поэтому большое значение для технических целей приобретает сенсибилизация фоточувствительности к видимому участку спектра. Вопросам спектральной сенсибилизации ПВК красителями посвящено значительное число работ^{129, 134—139, 142—145, 151—159}, рассмотрение которых может представить предмет самостоятельного обзора. Расширение спектральной чувствительности ПВК может быть достигнуто введением в него и других соединений, например, органоацетиленидов меди и полиинов^{21, 24, 160, 161}.

В чистом ПВК подвижность дырок при комнатной температуре составляет $10^{-3} \text{ см}^2/\text{в.сек}$ с термической энергией активации 0,12 эв^{165, 166}. Фотогенерация идет с высокой квантовой эффективностью ($\sim 0,1$) и сильно зависит от электрического поля^{166, 167}. В этом смысле интересно наблюдение тушения фотолюминесценции ПВК электрическим полем¹⁶⁸. Исследование природы электропроводности ПВК и структуры ловушек проведено в работах^{169, 170}.

Изучению фотоэлектрических явлений на контакте ПВК с металлами посвящены работы^{171—173}. Пороговые значения фотоэмиссии в ПВК составляли: для золота 1,28 эв, для меди 1,48 эв и для алюминия 1,53 эв. Потолок валентной зоны ПВК отстоит от уровня вакуума на $6,1 \pm 0,4$ эв. Проявление тонкой структуры в спектре квантового выхода связывается с расщеплением электронных энергетических уровней в ПВК за счет вибрационных колебаний молекул. Оценка ширины верхней валентной зоны в ПВК дала значение меньше 0,11 эв. Предполагается¹⁷³, что промежуточной стадией при генерации носителей является образование

экситона. Большой интерес представляют работы по фотоэлектронике ПВК на границе с аморфным селеном¹⁷⁴⁻¹⁷⁶, CdS и CdSe¹⁷⁷. Следует ожидать, что такие гетерогенные системы найдут применение в ряде фотополупроводниковых устройств.

Перспективным путем исследования природы фотоэлектрических процессов является параллельное изучение фотопроводимости и люминесценции полимеров. Методами последней, в частности, показано, что для поливиниларилов поглощенная энергия не локализуется на боковых группах, а легко передается на соседние на расстояния, в тысячу раз превышающие длину свободного пробега^{178, 179}.

Из других насыщенных полимеров фотопроводимость наблюдалась и исследовалась у поли-1,3-дифенил-5-(4-винилфенил)-2-пиразолина¹⁸⁰, полиациенафтиленов и их нитрильных производных^{181, 182}, поли-9-винилантрацена¹⁸³, поливинилхлорида^{184, 185}, полипиренилметилвинилового эфира¹⁸⁶, облученного рентгеновскими лучами фторопласта¹⁸⁷ и ацинафтеноформальдегидной смолы¹⁸⁸. Все эти полимеры являются высокоомными соединениями и представляют интерес для электрофотографии.

В заключение отметим, что опубликован ряд работ по фотоэлектронике биополимеров¹⁸⁹⁻²⁰⁴, изучение полупроводниковых свойств которых представляется весьма перспективным для получения энергетических параметров этих соединений и выяснения некоторых биофизических процессов в живой материи на молекулярном уровне. Прямое определение подвижности носителей заряда в белках и нуклеиновых кислотах дает значение 0,5—2 $\text{см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$ ¹⁹⁷.

VI. МЕХАНИЗМ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Рассмотренный в предыдущих разделах экспериментальный материал показывает, что число органических полимеров — фотополупроводников в настоящее время достаточно велико и продолжает непрерывно увеличиваться. При этом с точки зрения молекулярных (см. таблицу, стр. 1822—1823) и надмолекулярных структур типы этих систем столь разнообразны, что трудно ожидать единого механизма фотопроцессов во всех соединениях. Тем не менее, имеется ряд достаточно общих соображений, которые и будут здесь рассмотрены.

Очевидно, что абсолютная величина фотоэлектрической чувствительности (фотопроводимость, фото-Э. д. с. и т. п.) полимерных соединений должна определяться двумя стадиями: 1 — генерация и рекомбинация свободных носителей; 2 — миграция носителей по структуре полимера.

Корректное рассмотрение этих двух стадий должно объяснять следующие экспериментально установленные положения, справедливые для большинства изученных к настоящему времени фотопроводящих полимеров.

1. Фотоэлектрическая чувствительность наблюдается в полимерах, имеющих сопряженные связи в основной цепи макромолекулы или в боковых группах.

2. Зависимость фототока от интенсивности света носит сублинейный характер, приближаясь в отдельных случаях к линейной.

3. Закон Ома для фототока выполняется только до напряженностей 10^2 в/см .

4. Для релаксации фотопроводимости характерен широкий диапазон времен от 10^{-5} сек до нескольких минут.

5. Фотопроводимость и электропроводность полимеров увеличивается с ростом температуры по экспоненциальному закону с энергиями активации 0,05—0,5 эв и 0,5—2,5 эв соответственно.

6. Подвижности носителей заряда, как правило, не превышают $1 \text{ см}^2/\text{в.сек.}$

7. Фотоэлектрические эффекты очень чувствительны к различного рода внешним воздействиям (предварительное облучение, влияние окружения, подсветка и т. п.).

8. Фотоэлектрическая чувствительность наблюдается в полосе фундаментального поглощения полимера, при этом главный максимум фотопроводимости расположен на спаде спектра поглощения.

А. Генерация и рекомбинация носителей

В одной из первых работ по фотопроводимости органических полимеров на основании анализа спектральной зависимости фоточувствительности в поликаинах и ряда экспериментальных фактов, известных к тому времени для низкомолекулярных органических полупроводников, было высказано предположение, что первичным актом при рождении носителей заряда в полимерах является образование экситона, мигрирующего по цепи и между макромолекулами¹³. Близкий характер спектров поглощения полимеров в растворе и твердом состоянии^{16, 61, 85} указывает на то, что межмолекулярное взаимодействие в твердых полимерах достаточно мало по сравнению с ортодоксальными неорганическими фотополупроводниками, и энергия электромагнитного излучения поглощается отдельными молекулами с образованием нейтральных возбужденных состояний — экситонов. В дальнейшем многоступенчатость генерации электронно-дырочных пар с включением экситонной стадии в процессах внутреннего фотоэффекта в органических полимерах получила ряд дополнительных подтверждений^{14–20, 56, 63, 67–70, 72, 108–112, 178, 179}, на основании данных по фотопроводимости, люминесценции, влиянию паров и газов на фотопроводимость и др. Сейчас эта точка зрения является наиболее принятой. Образованный в результате поглощения света экситон мигрирует по полимерной матрице до встречи с дефектом или другими экситонами. В качестве дефектов могут выступать нарушения в химической структуре молекулы, нарушения кристалличности, сшивки между макромолекулами, поверхность и т. п. Число дефектов в современных полимерах настолько велико, что в подавляющем числе случаев макроскопические свойства обусловлены именно этими состояниями. Тем не менее, прямые измерения констант диффузии синглетных и триплетных экситонов в полимерах люминесцентными методами дают весьма высокие величины порядка 10^{-2} — $10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек.}$ Таким образом, за время своего существования экситоны успевают пройти от 10 до 100 мономерных звеньев полимера. Улавливание экситонов дефектом или взаимодействие с другим экситоном приводит к его аннигиляции с образованием электронно-дырочной пары. При этом один тип носителей остается связанным на дефекте, а другой принимает участие в проводимости за счет приложенного электрического поля, и таким образом вступает в действие стадия переноса заряда по полимерной структуре. Говоря об образовании экситонов в полимерах, следует помнить, что эти системы имеют значительный разброс молекулярных весов, и, следовательно, образованные экситоны также энергетически должны быть расположены в некотором интервале энергий. В наблюдаемую обычно небольшую энергию термической активации фотопроводимости (0,05—0,5 эв) кроме факторов, влияющих на дрейф носителей (барьеры), могут вносить вклад и эти разноэнергетические экситоны. Этим же, в частности, можно было бы объяснить и зависимость термической энергии активации фотопроводимости от длины волны. Однако имеются данные, что фотопроводи-

мость слабо зависит или вообще не зависит от молекулярного веса полимера^{68, 212}. Здесь же следует отметить, что отсутствие существенных батохромных сдвигов в спектрах флюoresценции, поглощения и фотопроводимости полимеров с увеличением длины цепи сопряжения сверх некоторой критической величины^{63, 68, 78, 79, 178, 179} показывает, что непрерывная цепь сопряжения в органических полимерах не простирается на всю длину макромолекулы, а охватывает только небольшое число мономерных звеньев (обычно от двух до семи). Это же подтверждается и наблюдением сверхтонкой структуры в спектрах ЭПР некоторых полисопряженных полимеров²⁰⁵. В этом случае становится понятным, почему введение различных мостиковых групп, прерывающих (или ослабляющих) сопряжение ($>\text{CH}_2$, O, N, S-содержащие группы) не приводит к исчезновению полупроводниковых свойств.

Таким образом, можно считать, что оптимальная длина системы сопряженных связей в полимерах, которая приводит к появлению специфических фотополупроводниковых свойств этих соединений, не превышает нескольких звеньев (обычно меньше 10). Это соответствует длинам участков сопряжения, обычно имеющимся в низкомолекулярных соединениях. Таким образом, первичным актом в полимерах, как и в низкомолекулярных органических полупроводниках, является образование экситона коротким участком сопряженных связей. В этом смысле, как и следовало ожидать, прослеживается общность электронной природы низкомолекулярных и высокомолекулярных органических полупроводников. С этих позиций становится понятным, почему полимеры с насыщенными главными цепями, имеющие боковые ароматические заместители, принципиально могут являться фотополупроводниками, что и наблюдается в действительности. Спецификой полимерных соединений на стадии генерации носителей заряда, по-видимому, является то, что образовавшийся экситон может обладать большим временем жизни вследствие жесткости полимерной матрицы; тем самым обеспечивается миграция экситонов на большие расстояния. Ситуация аналогична случаю замораживания изолированных молекул в твердых растворах с целью увеличения времени жизни возбужденного состояния. Существенной для полимеров, по-видимому, должна быть анизотропия электрических свойств.

При рассмотрении фотопроводимости полимерных полисопряженных систем, полученных термическим, радиационным т. п. методами, полезной может оказаться концепция «эффекта локальной активации», связывающего комплекс физических (особенно магнитных) и физико-химических свойств этих соединений с их структурными особенностями²⁰⁶.

Так как изучение фотопроводимости в «насыщенных» полимерах проводилось, как правило, на коммерческих образцах, логично предположить, что в генерации носителей заряда участвовали примесные органические соединения с сопряженными связями. В области далекого и вакуумного ультрафиолета наиболее реальна, по-видимому, прямая ионизация насыщенных связей, приводящая к появлению свободных носителей и, в случае необратимости, к фотодеструкции полимера.

Существенную роль для фоточувствительности играют рекомбинационные процессы. В частности, именно этими процессами объясняется тот факт, что максимум фотопроводимости в полимерах расположен, как правило, на спаде кривой фундаментального поглощения. Таким образом, и здесь полимерные органические фотополупроводники ведут себя аналогично традиционным неорганическим полупроводникам.

Отметим, что предварительное УФ-облучение вызывает изменение фотоэлектрической чувствительности как органических полимерных^{13-18, 24, 25, 28, 74, 75}, так и неорганических фотополупроводников (например, образование фарб-центров в кристаллах галогенидов щелочных металлов и др.^{207, 208}).

Б. Миграция носителей по-полимерной матрице

В большинстве случаев органические полимеры состоят из чередующихся хорошо проводящих (сопряженные или конденсированные участки) и диэлектрических (неупорядоченные или аморфные структуры) областей. Для осуществления фотопроводимости образовавшаяся в результате распада экситона электронно-дырочная пара должна дрейфовать в приложенном электрическом поле. Совпадение энергии активации электропроводности с энергией края длинноволнового поглощения и красной границей фотоэффекта показывает, что генерированные в результате поглощения света свободные носители ничем (в том числе и механизмом дрейфа) не отличаются от рожденных термически.

Периодическая цепь атомов углерода, соединенных с одним и тем же числом атомов водорода, должна, очевидно, иметь электронный спектр, состоящий из разрешенных и запрещенных энергетических зон. Боковые группы, замещающие атомы водорода, могут играть роль примесей. Электроположительная или электроотрицательная природа заместителей будет соответствовать акцепторным или донорным примесям. В отличие от ковалентных кристаллов, где атомы примеси могут принимать или отдавать один или несколько электронов, в рассматриваемом случае может иметь место фиксация или освобождение части электронного заряда. Для переноса полного заряда может потребоваться несколько параллельно работающих связей. Многочисленные дефекты разного типа, присутствующие в доступных в настоящее время полимерах, также могут выступать в роли акцепторных или донорных примесей.

Наиболее разработан в настоящее время математический аппарат зонной теории, с успехом использованный при изучении электронных свойств традиционных неорганических полупроводников. Этим аппаратом пользуется большинство авторов для качественного описания процессов переноса заряда и в органических полимерах. В применении к макромолекулярным соединениям зонная модель предполагает движение носителей заряда по обобщенным энергетическим зонам π-электронов всего полимера. С уменьшением перекрывания волновых функций π-электронов ширина этих зон уменьшается, и в пределе они сводятся к энергетическим уровням проводимости или к большим эффективным массам носителей тока в терминах зонной модели. Зонная модель подразумевает наличие строгой периодичности в строении кристаллических тел и строится с учетом потенциала реального кристалла в эффективной массе носителей тока. Однако, как уже указывалось, большинство полупроводниковых полимеров являются веществами существенно гетерогенными или аморфными. В этом плане применение зонной модели к полимерам встречает определенные затруднения. Возможным выходом здесь может послужить применение к таким системам теории жидких и аморфных полупроводников, где электронные свойства определяются не дальним, а ближним порядком^{209, 210}. Заметим, что в этих же работах показана достаточность, но не необходимость дальнего порядка для появления зонной структуры. К сожалению, основные труд-

ности рассмотрения полупроводниковых процессов в органических полимерах с позиций зонной схемы состоят в неспособности этой модели *количественно* объяснить ряд фундаментальных величин, наблюдавшихся экспериментально. В первую очередь это относится к дрейфовым подвижностям, величины которых для большинства полимеров не превышают нескольких единиц, а в ряде случаев составляют 10^{-6} — $10^{-8} \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$. Возникает парадоксальная ситуация, когда длина свободного пробега носителей становится значительно меньше длины отдельных звеньев молекулы.

Поэтому для большинства полимеров наиболее разумной следует признать прыжковую модель фотопроводимости. По-видимому, образовавшиеся в результате распада экситона свободные носители остаются локализованными на отдельных участках молекул или дефектов. Серия последовательных активационных перескоков в электрическом поле обусловливает фотопроводимость. Энергия активации проводимости в этом случае определяет вероятность таких перескоков^{165—166}, с ростом температуры эффективная подвижность или эффективная концентрация носителей тока должна увеличиваться. Прыжковый механизм, по теоретическим соображениям, исключает возможность наблюдения эффекта Холла в системах, где он действует. Возможно, именно поэтому попытки наблюдения эффекта Холла на полимерах, в основном, были безуспешными.

В принципе можно себе представить, что роль света сводится к понижению высоты потенциальных барьеров между отдельными макромолекулами или областями полисопряжения. При этом будет увеличиваться эффективная подвижность носителей. Возможно, что такой механизм может быть принят для тех полимеров, для которых концентрации носителей тока не изменяются с ростом температуры. К понижению барьеров может также приводить и появление неравновесных носителей, обладающих поляризующим действием. Тогда оба процесса (увеличение концентрации носителей и изменение величины барьера) могут протекать одновременно. Необходимо указать, что детальному анализу механизма проводимости в полупроводниковых полимерах препятствует то обстоятельство, что большинство изученных веществ были нерастворимыми или плохо растворимыми. Вследствие этого почти полностью отсутствуют сравнительные данные по спектрам поглощения индивидуальных макромолекул (в растворе) и к спектрам поглощения и фотоэффекта однородных по молекулярному весу полимеров в конденсированной фазе, что не позволяет сделать какие-либо определенные выводы о колективных взаимодействиях в полимерных полупроводниках. Поэтому настоящей задачей является разработка методов синтеза растворимых полупроводниковых полимеров, необходимых и для оценки роли межкристаллических и других дефектных прослоек в процессах проводимости, которые в настоящее время изучаются в основном на прессованных таблетках или порошках полимеров.

Следует отметить плодотворность синтеза представлений прыжкового и зонного механизма для гетерогенных структур полимеров. В этом случае к движению носителей внутри участка сопряжения можно подходить с позиций зонной схемы, а переходы между этими участками можно рассматривать как активационное преодоление барьеров. Действительно, применение высокочастотных методов измерения показало, что энергия активации внутри областей сопряжения близка к нулю²¹¹. В случае достаточно прозрачных барьеров и наличии большого числа носителей возможно их безактивационное «просачивание» от одного участка сопряжения к другому.

* * *

Накопленный за сравнительно короткое время (10—15 лет) материал по фотоэлектрическим свойствам полимеров свидетельствует о быстром развитии этой области. Следует, однако, отметить, что дальнейший прогресс в научных исследованиях и широкое внедрение рассматриваемых материалов в технику встречает ряд препятствий. В плане научном это, прежде всего, отсутствие для значительного числа исследованных полимеров четких представлений об их структуре. Особенно это относится к продуктам термической, радиационной и т. п. обработки полимеров. Как правило, авторы указывают, что полученные продукты имеют гетерогенную структуру с областями полисопряжения, разделенными некоторыми барьерами. О размерах участков сопряжения, степени кристалличности, упаковке и т. п. имеются весьма смутные представления. Одновременно делаются выводы о связи между химическим строением одной макромолекулы и электрофизическими свойствами всего полимера, что в такой ситуации, безусловно, мало оправдано. Следует заметить, что для низкомолекулярных органических полупроводников (красителей) аналогичные попытки связать полупроводниковые свойства со специфическими химическими структурами молекул встретили существенные затруднения. В настоящее время показано, что определяющим фактором в формировании конкретных фотополупроводниковых свойств низкомолекулярных органических соединений является надмолекулярная структура, а строение молекулы (наличие π-электронов) обуславливает лишь принципиальную возможность существования таких свойств. Это, по-нашему мнению, в полной мере относится и к полимерным соединениям.

Для полимеров, полученных непосредственным синтезом, дело обстоит несколько лучше, ибо в большинстве случаев точно известно химическое строение макромолекул. Однако и здесь явно ощущается недостаточность сведений о значении физического строения полученных полимеров для их полупроводниковых свойств. Мало известно о том, какое влияние оказывают дефекты и инородные примеси на полупроводниковые свойства органических полимеров. Между тем неорганические полупроводниковые материалы с заранее заданными свойствами стало возможным получать 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 соотношение на 8—9 порядков ниже.

Таким образом, наряду с важностью поиска новых полупроводниковых органических полимеров, настоятельно необходимо более детальное изучение их специфической физической структуры как твердого тела с одновременной разработкой методов их очистки и контроля примесей. Весьма перспективны также работы, связанные с поисками путей и исследованием механизмов химической и спектральной сенсибилизации фоточувствительности в органических полимерах при введении в них молекул сенсибилизаторов и донорных или акцепторных агентов.

Экспериментальные и теоретические результаты, рассмотренные в обзоре, показывают, что органические полимеры, считавшиеся до недавнего времени исключительно изоляционными материалами, обладают рядом интересных фотоэлектрических свойств. Макроскопическое проявление этих свойств аналогично неорганическим и низкомолеку-

лярным органическим фотополупроводникам, что еще раз подчеркивает единую природу электронных процессов в твердых телах.

Появившаяся в последнее десятилетие обширная литература по полупроводниковым органическим полимерам позволяет считать, что в физике твердого тела в настоящее время сформировалось новое направление, а именно — физика полимеров с полупроводниковыми свойствами. Несомненно, что, как и в неорганических полупроводниках, самостоятельный разделом в этом направлении должно стать изучение фотоэлектрических явлений.

* * *

В самое последнее время группой японских авторов опубликована серия работ по исследованию фотоэлектрических свойств поливинилкарбазола, его комплексов с переносом заряда и сополимеров^{213—217}. Вопросам применения органических полимеров в электрофотографии посвящена также книга²¹⁸.

ЛИТЕРАТУРА

1. Органические полупроводники, под ред. В. А. Карагина, «Наука», М., 1968.
2. Organic semiconducting polymers, Ed. J. E. Katon, M. Dekker. Inc., N. Y., 1968.
3. Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, «Мир», М., 1970.
4. Л. И. Богуславский, А. В. Ванников, Органические полупроводники и биополимеры, «Наука», М., 1968.
5. M. Kryszewski, Polprzewodniki wielkokrasteczkowe, Warszawa, 1968.
6. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, Органические полупроводники, «Наука», М., 1970.
7. Н. А. Бах, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников, «Наука», М., 1971.
8. Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, А. Ф. Лунин, С. А. Низова, Органические полимерные полупроводники, «Химия», М., 1971.
9. Б. И. Сажин, Электрические свойства полимеров, «Химия», М., 1970.
10. J. Okamoto, W. Brenner, Organic Semiconductors, N. Y.—London, 1964.
11. В. С. Мыльников, Усп. хим., 37, 78 (1968).
12. З. В. Звонкова, Докт. дисс., ИИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1970.
13. В. С. Мыльников, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Л. К. Лунева, В. В. Коршак, А. Н. Теренин, ДАН, 144, 840 (1962).
14. В. С. Мыльников, Там же, 148, 620 (1963).
15. В. С. Мыльников, Е.-К. Пуцейко, А. Н. Теренин, Там же, 149, 897 (1963).
16. В. С. Мыльников, Там же, 157, 1184 (1964).
17. В. С. Мыльников, Канд. дисс., ГОИ им. С. И. Вавилова, Л., 1965.
18. В. С. Мыльников, в сб. Элементарные фотопроцессы в молекулах, «Наука», Л., 1966, стр. 417—433.
19. V. Mylnikov, A. Terenin, Intern. Sympos. Macromol. Chem. Preprint, 128, Prague, 1965.
20. V. Mylnikov, A. Terenin, J. Polymer Sci., C16, 3655 (1968).
21. И. Сидарович, Ф. А. Левина, Г. И. Рыбалко, В. С. Мыльников, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Л. Ю. Ухин, Оптико-механическая промышл., 5, 27 (1966).
22. Ф. А. Левина, В. С. Мыльников, Г. И. Рыбалко, И. Б. Сидарович, А. М. Сладков, А. Н. Теренин, Авт. свид. СССР 169395 (22.12.1964); Бюлл. изобр., 1966, № 1.
23. И. Л. Котляревский, А. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, Высокомол. соед., 4, 174 (1962).
24. И. Б. Сидарович, Канд. диссерт., ГОИ им. С. И. Вавилова, Л., 1968.
25. I. Sidaravicius, J. Appl. Optics, Suppl. on Electrophotogr., 1969, стр. 30.
26. А. М. Сладков, Докт. диссерт., ИНЭОС, М., 1967.
27. А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Усп. хим., 32, 509 (1963).
28. G. Wegner, Makromol. Chem., 154, 35 (1972).
29. A. S. Hay, D. A. Bolon, K. R. Leimer, R. F. Clark, J. Polymer Sci., B8, 97 (1970).
30. A. S. Hay, D. A. Bolon, K. R. Leimer, J. Polymer Sci., A-1, 8, 1022 (1970).
31. W. Ried, R. H. Wessellorg, J. Pract. Chem., 12, 306 (1961).
32. S. Mrosowski, E. D. McMichael, E. A. Kmetko, Phys. Rev., 91, 234 (1953).
33. B. D. McMichael, E. A. Kmetko, S. Mrosowski, J. Optical Soc. America, 44, 26 (1954).
34. A. M. Glass, J. H. McFee, J. G. Bergmann, J. Appl. Phys., 42, 5219 (1971).

35. Е. В. Суслов, В. В. Фурин, Е. С. Бакин, Л. А. Пекальн, В. А. Филимонов, Тезисы III Всес. совещ. по органич. полупроводникам, Киев, 1971, стр. 137.
36. Н. А. Pohl, J. A. Bornmann, Ztschr. Electrochem., 65, 649 (1961).
37. Н. А. Pohl, D. A. Opp, J. Phys. Chem., 66, 2121 (1962).
38. Н. А. Pohl, E. H. Engelhardt, Там же, 66, 2085 (1962).
39. Н. А. Pohl, Modern aspects of the vitreous state, London, 2, 72 (1962). Перев. Хим. и техн. полимеров, 7, 3 (1963).
40. И. А. Драбкин, Л. Д. Розенштейн, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, ДАН, 154, 197 (1964).
41. И. А. Драбкин, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1113.
42. Э. А. Силинь, Д. Э. Плумане, А. В. Айрапетянц, Электрохимия, 2, 608 (1966).
43. Э. А. Силинь, Д. Э. Плумане, Электрохимия, 2, 732 (1966).
44. G. Oster, G. K. Oster, M. Kryszewski, Nature, 191, 164 (1961).
45. G. Oster, G. K. Oster, M. Kryszewski, J. Polymer Sci., 57, 937 (1962).
46. Nuova chim., 9, 35 (1971).
47. J. E. Fowler, F. T. Farmer, Nature, 173, 317 (1954).
48. P. F. Holt, D. T. King, Там же, 175, 514 (1955).
49. В. Д. Кучин, А. К. Шастрова, Высокомол. соед., 12, 1863 (1962).
50. M. W. Partington, Nature, 174, 136 (1954).
51. P. Hedvig, J. Polymer Sci., A2, 4097 (1964).
52. А. В. Ванников, Г. Н. Демидова, Л. Д. Розенштейн, Н. А. Бах, ДАН, 160, 635 (1965).
53. И. А. Драбкин, Канд. диссерт., Ин-т полупроводников АН СССР, Л., 1967.
54. T. Tanaka, Japan J. Appl. Phys., 5, 974 (1966).
55. T. Tanaka, Y. Inuishi, Japan. J. Appl. Phys., 6, 1371 (1967).
56. P. J. Reucroft, H. Scott, F. L. Serafin, J. Polymer Sci., C30, 261 (1968).
57. Б. Э. Давыдов, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьева, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 759.
58. A. V. Topchiev, Ya. V. Korshak, Yu. A. Popov, L. D. Rosenstein, J. Polymer Sci., C4, 1305 (1964).
59. Б. Э. Давыдов, И. А. Драбкин, Ю. В. Коршак, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1664.
60. Г. Н. Демидова, Р. Н. Пирцхалава, Л. Д. Розенштейн, М. П. Терпугова, И. Л. Котляревский, Электрохимия, 1, 1145 (1965).
61. В. В. Синицкий, Г. Ф. Мечина, Ю. Г. Кряжев, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 969.
62. Б. Э. Давыдов, Г. Н. Демидова, Ф. М. Насиров, Р. Н. Пирцхалава, Л. Д. Розенштейн, Электрохимия, 1, 876 (1965).
63. И. А. Драбкин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, А. А. Берлин, Там же, 4, 1426 (1968).
64. Л. С. Полак, А. Ф. Лунин, А. М. Нечушкин, Изв. вузов, физика, 1967, № 3, 147.
65. F. Beck, Вег. Bunsenges. phys. chem., 68, 901 (1964).
66. F. Beck, Там же, 68, 558 (1964).
67. Ю. А. Черкасов, П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, М. Г. Чаусер, Тезисы III Всес. Совещ. по органич. полупроводникам, Киев, 1971, стр. 59.
68. А. И. Мыльникова, Ю. А. Черкасов, Ю. Н. Поляков, Там же, стр. 65.
69. Ю. А. Черкасов, А. И. Мыльникова, Ю. Н. Поляков, ЖНиПФИК, 18, 196 (1973).
70. С. Г. Гренишин, Ю. А. Черкасов, Л. Г. Крейтор, М. И. Черкашин, М. Г. Чаусер, Труды III Всес. конф. по бессеребряным фотограф. системам, Киев, 1972, стр. 41.
71. R. Hirohashi, Y. Hishiki, M. Haruta, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2573 (1971).
72. A. Bradley, J. P. Hammes, J. Electrochem. Soc., 110, 543 (1963).
73. A. Bradley, Trans. Faraday Soc., 61, 773 (1965).
74. P. L. Kronick, J. Appl. Phys., 39, 5806 (1968).
75. L. Drechsler, P. Görlich, Infrared Phys., 3, 229 (1963).
76. A. Matsui, K. Nakamura, Japan. J. Appl. Phys., 6, 1468 (1967).
77. Е. И. Меркулов, А. В. Ванников, М. Г. Чаусер, А. Н. Чигирь, М. И. Черкашин, Н. А. Бах, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1399.
78. H. Hörrhold, J. Opfermann, Makromol. Chem., 131, 105 (1970).
79. H. Hörrhold, Ztschr. für chemie, 12, 41 (1972).
80. S. Nešperek, Chech. J. Phys., B23, 368 (1973).
81. А. А. Берлин, И. А. Драбкин, Л. Д. Розенштейн, М. И. Черкашин, М. Г. Чаусер, Л. П. Кисилица, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1339.
82. Л. Д. Розенштейн, Докт. диссерт., Ин-т полупроводников АН СССР, Л., 1970.
83. В. В. Синицкий, Н. В. Казанская, Л. Д. Розенштейн, М. И. Черкашин, Ю. Г. Кряжев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1069.
84. И. Сидаревич, М. И. Черкашин, Б. Г. Задонцев, М. Г. Чаусер, А. Н. Чигирь, П. П. Кисилица, И. М. Шербакова, А. М. Мешков, И. А. Акимов, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 527.
85. H. I. Wintle, A. Charlesby, Photochem. Photobiol., 1, 231 (1962).

86. H. I. Wintle, Там же, 3, 249 (1964).
 87. H. I. Wintle, Там же, 4, 803 (1965).
 88. H. I. Wintle, Там же, 6, 683 (1967).
 89. L. Vermeulen, H. I. Whittle, J. Polymer Sci., A-2, 8, 2187 (1970).
 90. L. A. Vermeulen, H. I. Wintle, D. A. Nikodemo, Там же, A-2, 9, 543 (1971).
 91. J. D. Comis, H. I. Wintle, Там же, A-2, 10, 2259 (1972).
 92. H. I. Wintle, J. Appl. Phys., 43, 2927 (1972).
 93. H. I. Wintle, C. M. Tibensky, J. Polymer Sci., A-2, 11, 25 (1973).
 94. A. van Roggen, Phys. Rev. Letters, 9, 368 (1962).
 95. A. Charlesby, R. H. Partridge, Proc. Roy. Soc., A283, 329 (1965).
 96. T. Mizutani, Y. Takai, M. Ieda, Japan J. Appl. Phys., 10, 1465 (1971).
 97. T. Mizutani, T. Ueno, Y. Takai, M. Ieda, Japan J. Appl. Phys., 12, 757 (1973).
 98. D. K. Das Gupta, M. E. Tindell, J. of Phys., D, 5, 1368 (1972).
 99. K. Hayashi, K. Yoshino, Y. Inuishi, Japan J. Appl. Phys., 12, 754 (1973).
 100. M. Kryszewski, A. Shymanski, A. Włochowicz, J. Polymer Sci., C16, 3921 (1968).
 101. A. E. Binks, A. G. Campbell, A. Sharples, Там же, A-2, 8, 529 (1970).
 102. McGibbon, A. I. Rostron, A. Sharples, Там же, A-2, 9, 569 (1971).
 103. M. Ofran, N. Oron, A. Weinreb, J. Chem. Phys., 48, 4805 (1968).
 104. M. Ofran, N. Oron, A. Weinreb, Там же, 49, 960 (1968).
 105. M. Ofran, N. Oron, A. Weinreb, Там же, 50, 3131 (1969).
 106. E. H. Martin, J. Hirsch, J. of noncrys. solids, 4, 133 (1970).
 107. Л. Н. Винокурова, С. Г. Гренишин, Ю. А. Черкасов, Тезисы III Научно-технич. конфер. по вопросам электрофотографии, Вильнюс, 1967, стр. 29; Труды III научно-технич. конф. по вопросам электрофотографии, Вильнюс, изд. Минтус, 1972, стр. 99.
 108. Л. Н. Винокурова, С. Г. Гренишин, Ю. А. Черкасов, ЖНиПФиК, 4, 299 (1968).
 109. Ю. А. Черкасов, Л. Н. Винокурова, О. М. Сорокин, В. А. Бланк, Физика тв. тела, 11, 1977 (1969).
 110. С. Г. Гренишин, Ю. А. Черкасов, Л. В. Винокурова, Н. Б. Захарова, А. И. Мыльников, Int. Congr. Photogr. Science Papers, E40, Moscow, 1970.
 111. Ю. А. Черкасов, Л. Н. Винокурова, П. П. Кисилица, Оптика и спектроскопия, 34, 805 (1973); см. также³⁵, стр. 37.
 112. Ю. А. Черкасов, Л. Н. Винокурова, П. П. Кисилица, ЖНиПФиК, 18, 296 (1973).
 113. Ю. А. Черкасов, см. ³⁵, стр. 34.
 114. M. Kryszewski, A. Shymanski, J. Swiatek, J. Polymer Sci., C 16, 3915 (1968).
 115. О. М. Сорокин, В. А. Бланк, Физика тв. тела, 11, 2652 (1969).
 116. О. М. Сорокин, В. А. Бланк, Ж. прикл. спектр., 9, 827 (1968).
 117. Ф. И. Вилесов, А. А. Загрубский, Д. А. Сухов, Физика тв. тела, 11, 3409 (1969).
 118. J. H. Ranicar, R. J. Fleming, J. Polymer Sci., A-2, 10, 1321 (1972).
 119. A. R. McCchie, McGibbon, A. Sharples, E. J. Stanley, Polymer, 13, 371 (1972).
 120. M. Sokolowski, W. Szymanowski, Bull. Acad. Polon. Sciences, 8, 191 (1960).
 121. M. Kryszewski, M. Scorko, J. Polym. Sci., C 4, 1401 (1963).
 122. J. Kosiuszczko, Bull. Acad. Polon. Sci., 21, 91 (1973).
 123. R. A. Wallace, J. Appl. Polymer Sci., 17, 231 (1973).
 124. M. J. Chockalingam, K. Nasakaja Rao, N. Rangarajan, C. V. Suryanarayana, J. Phys. Appl. Phys., 5, 833 (1972).
 125. M. Kosiwczenko, B. Klärner, Bull. Acad. Polon. Sci., 19, 671-681 (1971).
 126. H. Greig, Radio Corporation of America Rev., 23, 413 (1962).
 127. W. Mehl, H. G. Greig, N. E. Wolf, Organic Crystal Symp, Abstr. Ottawa, 1962.
 128. W. Mehl, H. E. Wolf, J. Phys. Chem. Solids, 25, 1221 (1964).
 129. В. С. Мыльников, ЖФХ, 42, 2168 (1967).
 130. W. C. Needler, J. Chem. Phys., 42, 2972 (1965).
 131. M. Kryszewski, Acta Phys. Polonica, 26, 443 (1964).
 132. A. Degorski, A. Tramer, Bull. Acad. Polon. Sci., 15, 33 (1967).
 133. W. Klopffer, H. Rabenhorst, J. Chem. Phys., 46, 1362 (1967).
 134. C. Claus, Photogr. Sci. Eng., 7, 5 (1963).
 135. H. Hoegl, J. Phys. Chem., 69, 755 (1965).
 136. W. J. Wagner, E. L. Gasner, Photogr. Sci. Eng., 14, 205 (1970).
 137. J. H. Dessauer, H. E. Clark, Xerography and related Processes, N. Y., Focal Press, 1965.
 138. R. M. Schaffert, J. Res. Devel., 15, 75 (1971).
 139. В. Усс, Л. Нюнько, И. Сидаравичюс, см. ³⁵, стр. 46.
 140. С. А. Зайдман, Н. Я. Филишов, Д. И. Свирикян, В. А. Костылев, см. ³⁵, стр. 69.
 141. С. Г. Гренишин, Ю. А. Черкасов, см. ³⁵, стр. 123.
 142. K. Kriz, Photogr. Sci., 16, 58 (1972).
 143. H. Yoneyama, M. Hirai, H. Tamara, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1932 (1972).
 144. E. A. Lel, J. Weigl, Intern. Conf. on Photosens. in Solids, Abstracts D 4. Chicago, 1964.
 145. M. Lardon, E. Lell-Doller, J. W. Weigl, Mol. cryst., 2, 241 (1967).

146. R. G. Hughes, *Appl. Phys. Letters*, **21**, 196 (1972).
 147. R. C. Hughes, *J. Chem. Phys.*, **58**, 2212 (1973).
 148. P. J. Melz, Там же, **57**, 1694 (1972).
 149. W. D. Gill, *J. Appl. Phys.*, **43**, 5033 (1972).
 150. G. Peister, M. Abkowitz, D. J. Williams, *J. Chem. Phys.*, **57**, 2979 (1972).
 151. D. J. Williams, M. Abkowitz, G. Pfister, *J. Am. Chem. Phys.*, **94**, 970 (1973).
 152. H. Sato, M. Ikeda, *J. Appl. Phys.*, **43**, 4108 (1972).
 153. H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz, *Photochem. Photobiol.*, **16**, 353 (1972).
 154. H. Hoegl, G. Barchietto, D. Tar, Там же, **16**, 335 (1972).
 155. S. Oka, T. Mori, S. Kusabayashi, A. Taniguchi, Y. Yamamoto, N. Ishiguro, H. Mi-
cawa, *Electrophotography Japan*, **5**, 19 (1964).
 156. Y. Hayashi, M. Curoda, A. Inami, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1660 (1966).
 157. H. Okamoto, V. Hasegawa, S. Kusabayashi, H. Mikawa, Там же, **41**, 2563 (1968).
 158. M. Ikeda, K. Morimoto, Y. Myrakami, H. Sato, *Japan. J. Appl. Phys.*, **8**, 759 (1969).
 159. M. Ikeda, Y. Murakami, K. Morimoto, H. Sato, Там же, **9**, 931 (1970).
 160. В. С. Мыльников, Н. А. Агальцова, А. М. Сладков, Изв. АН СССР, сер хим.,
1972, 203.
 161. Ф. А. Левина, В. С. Мыльников, Г. И. Рыбалко, И. Б. Сидарович, А. М. Слад-
ков, А. Н. Теренин, Авт. свид. СССР, 169 395 (22.12.1964); Бюлл. изобр., 1966, № 1.
 162. A. M. Hermann, A. Rembaum, *J. Appl. Phys.*, **37**, 3642 (1966).
 163. A. M. Hermann, A. Rembaum, *J. Polymer Sci., B*, **5**, 445 (1967).
 164. A. M. Hermann, A. Rembaum, Там же, **C**, **17**, 107 (1967).
 165. A. Shymansky, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.*, **50**, 3568 (1968).
 166. D. M. Pai, *J. Chem. Phys.*, **52**, 2285 (1970).
 167. J. Regensburger, *Photochem. Photobiol.*, **8**, 429 (1968).
 168. R. B. Comizzoli, Там же, **15**, 399 (1972).
 169. J. Patora, J. Piotrowski, M. Kryszewski, A. Shymanski, *J. Polymer Sci., B*, **10**,
28 (1972).
 170. P. I. Reucroft, S. K. Ghosh, D. Keerer, Там же, **10**, 2305 (1973).
 171. A. L. Lakatos, J. Mort, *Phys. Rev. Letters*, **21**, 1444 (1968).
 172. J. Mort, A. I. Lakatos, *J. non-cryst. Solids*, **4**, 117 (1970).
 173. J. E. Carnes, R. J. Warter, *Phys. Rev., B*, **5**, 1557 (1972).
 174. J. Mort, Там же, **B**, **5**, 3329 (1972).
 175. J. Mort, P. Nielsen, Там же, **B**, **5**, 3336 (1972).
 176. J. Mort, I. Chen, R. L. Emerald, J. H. Sharp, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2285 (1972).
 177. W. R. Salaneck, *Appl. Phys. Letters*, **22**, 11 (1973).
 178. Г. И. Лашков, Кандид. диссерт., ГОИ им. С. И. Вавилова, Л., 1969.
 179. H. Bauser, W. Klöppfer, *Kolloid Ztschr. und Ztschr. Polym.*, **241**, 1026 (1970).
 180. K. Morimoto, J. Hayashi, A. Inami, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1651 (1963).
 181. A. Inami, K. Morimoto, J. Hayashi, Там же, **37**, 842 (1964).
 182. Y. Hayashi, M. Curoda, A. Inami, Там же, **39**, 1670 (1966).
 183. M. Kazuhisa, I. Ishida, A. Inami, *J. Polymer Sci., A*, **5**, 1699 (1967).
 184. A. Hersping, A. Oster, *Kolloid Ztschr. und Ztschr. Polym.*, **226**, 103 (1968).
 185. T. Mizutani, Y. Takai, M. Ieda, *Japan. J. Appl. Phys.*, **11**, 597 (1972).
 186. S. Yoshimoto, K. Okamoto, H. Hirata, S. Kusabayashi, H. Mikawa, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **46**, 358 (1973).
 187. Ф. Ф. Коджеспиров, Ф. И. Коломойцев, Л. Я. Якунин, Изв. вузов, физика, 1964,
№ 2, 142.
 188. Е. Порт, Я. Енджеевский, Бюлл. Польской АН, серия мат.-физ., **17**, 319 (1969).
 189. C. I. Liang, E. G. Scalco, *Nature*, **198**, 86 (1963).
 190. C. I. Liang, E. G. Scalco, *J. Chem. Phys.*, **40**, 919 (1964).
 191. C. I. Liang, Там же, **43**, 1835 (1965).
 192. Ю. А. Владимиров, К. Н. Тимофеев, *Биофизика*, **11**, 33 (1966).
 193. R. C. Nelson, *J. Chem. Phys.*, **39**, 112 (1963).
 194. R. O. Becker, F. M. Brown, *Nature*, **206**, 1325 (1965).
 195. C. Forgate, C. Stein, *J. Phys. Chem.*, **69**, 4221 (1966).
 196. H. C. Pant, B. Rosenberg, *Photochem. Photobiol.*, **14**, 1 (1971).
 197. Э. М. Трухан, *Биофизика*, **11**, 412 (1966).
 198. H. T. Tien, *Photochem. Photobiol.*, **16**, 271, 1972.
 199. E. Subertova, E. Silinsh, V. Prosser, *Czech. J. Phys.*, **B23**, 356 (1973).
 200. В. С. Мыльников, ДАН, **175**, 726 (1967).
 201. Е. К. Пуцейко, Там же, **173**, 455 (1967).
 202. Е. К. Пуцейко, *Биофизика*, **14**, 810 (1969).
 203. В. В. Компаниец, Е. К. Пуцейко, Там же, **18**, 550 (1973).
 204. S. Suhai, *J. Chem. Phys.*, **57**, 5599 (1972).
 205. В. А. Бендерский, Б. Я. Коган, В. Ф. Гачковский, И. А. Шляпников, *Карбоцепные полимеры*, Изд. АН СССР, М., 1963.
 206. А. А. Берлин, М. А. Гайдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева,

- Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева, Химия полисопряженных систем, «Химия», М., 1972.*
207. P. Görlich, Photoeffecte, Leipzig, 2, 35 (1963).
208. A. B. Астрафьева, Ф. Ф. Гаврилов, В. Л. Двиняников, Изв. вузов, физика, 1972, № 8, 119.
209. A. Ф. Иоффе, Физика полупроводников, Изд. АН СССР, М.—Л., 1957.
210. A. И. Губанов, Квантово-электронная теория аморфных проводников, Изд. АН СССР, М.—Л., 1963.
211. Л. И. Богуславский, Л. С. Стильбанс, Высокомол. соед., 6, 1802 (1964).
212. H. Epping. В книге Current Problems Electrophotogr., ed. W. F. Berg, H. Hauffe, Walter de Gruyter, Berlin—New York, 1972, стр. 215.
213. K. Okamoto, S. Kusabayashi, H. Mikawa. Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1948 (1973).
214. K. Okamoto, S. Kusabayashi, H. Mikawa. Там же, 46, 1953 (1973).
215. K. Okamoto, S. Kusabayashi, K. Kosima, Там же, 46, 2324 (1973).
216. K. Okamoto, K. Kato, K. Murao, S. Kusabayashi, H. Mikawa, Там же, 46, 2883 (1974).
217. K. Okamoto, S. Kusabayashi, H. Mikawa, Там же, 46, 2513 (1974).
218. Current Problems in electrophotography. ed. W. F. Berg, K. Hauffe, Walter de Gruyter, Berlin—New York, 1972.