

# Полиамидиновые супрамолекулярные структуры — новый класс светочувствительных полимерных полупроводников

© Е.Л. Александрова, М.М. Дудкина\*, А.В. Теньковцев\*

Всероссийский научный центр „Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова“,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

\* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
199004 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 4 июля 2002 г. Принята к печати 22 июля 2002 г.)

Исследованы фотофизические свойства нового класса полимеров — полиамидинов в зависимости от их молекулярной структуры. Показано, что возникновение светочувствительности в изученных системах является следствием формирования в них супрамолекулярных структур, возникающих за счет образования упорядоченной системы водородных связей. Установлено, что указанные материалы характеризуются достаточно высокими квантовыми выходами фотогенерации носителей заряда и светочувствительностью на уровне  $10^4 \text{ см}^2/\text{Дж}$ .

## 1. Введение

В последние десятилетия полимеры нашли широкое применение при создании оптических носителей информации: светочувствительных материалов, пригодных для создания электрофотографических и фототермопластических регистрирующих сред. Традиционный подход к синтезу фотопроводящих полимерных систем связан с введением в полимерную матрицу фоточувствительных низкомолекулярных соединений (создание систем типа „гость–хозяин“) или получением полимеров, ковалентно связанных с фотоактивными фрагментами в основной или боковой цепи. Однако недавно [1] было высказано предположение, что фоточувствительные полимерные системы могут быть получены в результате образования супрамолекулярных ансамблей фотоактивных компонентов, возникающих благодаря наличию системы упорядоченных водородных связей между фрагментами макромолекул. Образование супрамолекулярных ансамблей вносит изменение в свойства основных и возбужденных состояний индивидуальных частиц, причем кооперативный характер процесса приводит к появлению новых фотофизических свойств. В подобных системах может происходить целый ряд процессов, например перенос энергии возбуждения, фотоиндуцированное разделение зарядов и т.п., что обычно не реализуется в других случаях.

Известно, что полимеры, содержащие в основной цепи амидиновые группы, способны к эффективному бицентровому связыванию с образованием циклических и линейных супрамолекулярных ансамблей [2], например, таких, как показано на рис. 1, что приводит к возникновению квазисопряженной системы. Кроме того, высокая основность амидиновых групп позволяет получать как ионные комплексы указанных полимеров с низкомолекулярными соединениями — донорами или акцепторами электронов, так и с допантами, образующими комплексы за счет невалентного связывания. Это позволяет изменять фотофизические свойства молекулярных ансамблей за счет протекания в цепях составляющих их макромолекул

процессов переноса заряда в результате образования сетчатых водородосвязанных систем с фрагментами, обладающими значительным  $\pi$ -сопряжением.

Цель настоящей работы — исследование фотофизических свойств полиамидинов, в частности процесса фотогенерации носителей заряда и светочувствительности регистрирующих сред на их основе.

## 2. Объекты исследования

Исследование выполнено на серии полиамидинов, различающихся как строением основной цепи, так и типом заместителей в амидиновом фрагменте (рис. 2).

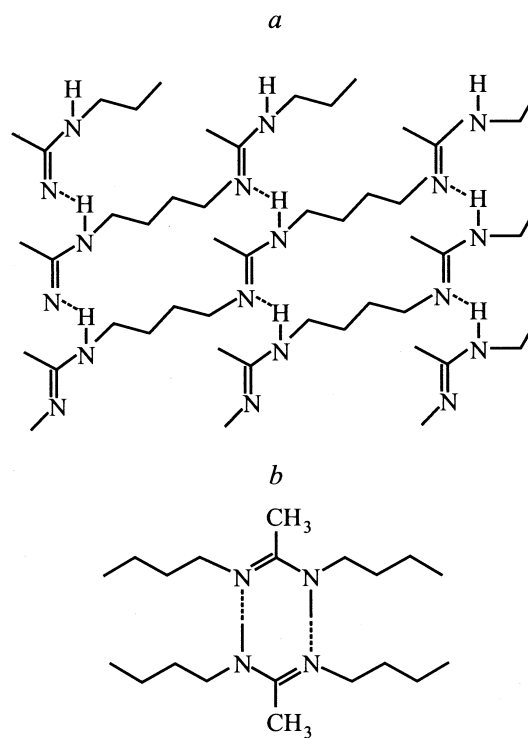


Рис. 1. Надмолекулярные структуры исследованных полимеров: *a* — линейная, *b* — циклическая.

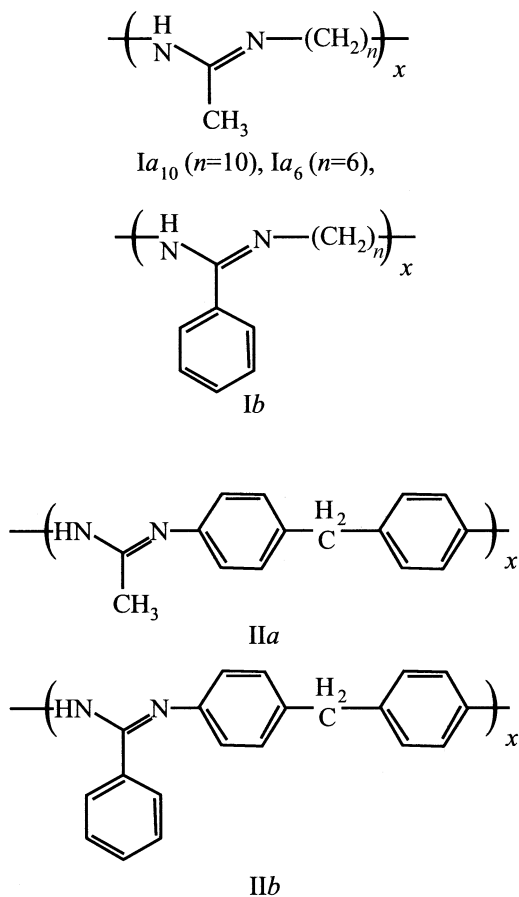


Рис. 2. Структуры исследованных полиамидов.

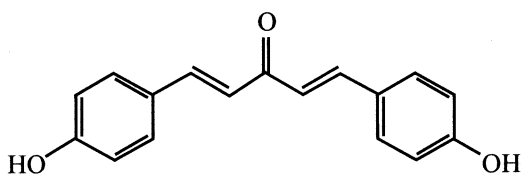


Рис. 3. Структура легирующей примеси 1.5-ди(4-оксифенил)пента-1.4-диен-3-ОН.

Выбор этих структур определяется, с одной стороны, возможностью рассмотрения влияния основности и соответственно энергии водородных связей как между амидиновыми группами, так и между амидиновыми группами и молекулами хромофора на фотофизические свойства комплексов. С другой стороны, систематическое увеличение числа  $\pi$ -сопряженных фрагментов, склонных к эффекту  $\pi$ -stacking, приводящее к переносу электрона между нековалентно связанными элементами цепи, позволит установить влияние данного фактора на фотопроводимость системы в целом.

Синтез полимеров проводился по известному методу [3].

В качестве соединений, обладающих развитой цепью  $\pi$ -сопряжения и способных к ионному связыванию с мо-

лекулами полиамидинов, использовался 1.5-ди(4-оксифенил)пента-1.4-диен-3-ОН (рис. 3).

Выбор данного соединения в качестве допанта определяется тем, что, по данным авторов, комплексы указанных соединений с полидекаметилен-ацетиамидином обладают низким барьером Шоттки, что проявляется в их способности к проявлению нелинейных оптических эффектов третьего порядка [4]. 1.5-ди(4-оксифенил)пента-1.4-диен-3-ОН был синтезирован по описанному ранее методу [4].

В качестве допантов, способных к невалентному комплексообразованию с полиамидами в качестве „гостя“ в системе „гость-хозяин“, использовались соединения, обладающие сильными донорными и акцепторными свойствами. В качестве донора были выбраны молекулы индола и антрацена, а в качестве акцептора — молекулы фуллерена ( $C_{60} : C_{70} = 87 : 13$ ). Концентрация допантов составляла 1 мол%.

Комплексы полимеров были получены смешиванием растворов полиамидинов с растворами допантов в этаноле. Из полученных растворов методом полива на вращающейся подложке (стекло с ITO-покрытием, 3000 об/мин, 30 с) отливали пленки, которые подвергали сушке в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Толщина пленок составляла 1–5 мкм.

### 3. Методика измерений

Измерения светочувствительности  $S_{0.1}$  и квантового выхода фотогенерации носителей заряда  $\eta$  выполнены в электрофотографическом режиме. Измерялась кинетика спада поверхностного потенциала слоя  $V(t)$  в момент освещения, т.е. так называемая „фоторазрядная характеристика“. Эквивалентный спектр со средней плотностью потока фотонов  $10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  измерялся по методике [5,6] в области спектра 400–900 нм при напряженности электрического поля  $E = (0.2–1.0)E_0$ , где  $E_0$  — предельная напряженность поля для данного материала. Фоторазрядные характеристики  $V(t)$  измеряли при температурах выше и ниже температуры стеклования полимеров  $T_{gl}$ . Температура контролировалась с точностью около 1% с использованием жидкокристаллических индикаторов. Квантовый выход фотогенерации определяли согласно формуле [5]

$$\eta = A \left( \frac{dV}{dt} \right)_{t=0} \frac{\varepsilon}{\alpha I \lambda d}, \quad (1)$$

где  $\left( \frac{dV}{dt} \right)_{t=0}$  — скорость спада поверхностного потенциала слоя  $V$  в момент освещения светом длиной волны  $\lambda$  и интенсивностью  $I$ ,  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $d$  — толщина слоя и  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость. Необходимое для выполнения соотношения (1) условие полного собирания фотогенерированных в слое полимера носителей заряда контролировалось методом „фотогенерационного клина“ [6], т.е. измерением полевых зависимостей квантового выхода  $\eta/\varepsilon(V/d)$  для слоев

различной толщины в диапазоне 1–5 мкм. Погрешность измерений величин  $S_{0,1}$  и  $\eta$  составляла 10%.

Спектры поглощения измерены на спектрофотометре Perkin-Elmer в области спектра 400–1200 нм. Светочувствительность  $S_{0,1}$  определена по критерию спада поверхностного потенциала слоя на 10% от начальной величины ( $dV/V = 0.1$ ) как величина, обратная экспозиции, необходимой для достижения критического изменения поверхностного потенциала. Интегральная светочувствительность  $S_{0,1}$  определена по тому же критерию ( $\Delta V/V = 0.1$ ) при экспонировании слоев галогенной лампой КГМ-150 мощностью 150 Вт.

#### 4. Результаты исследований и их обсуждение

Исследование кинетики поверхностного потенциала  $V(t)$  до момента освещения слоя при температурах ниже температуры стеклования показало близкую к нулевой скорость релаксации поверхностного потенциала в отсутствие освещения, что соответствует низкой темновой проводимости (темновое сопротивление слоя порядка  $10^9 \text{ Ом}/\square$ ) у всех исследованных полимеров.

При освещении образцов, как видно из спектров светочувствительности  $S_{0,1}(\lambda)$  (рис. 4), величина  $S_{0,1}$  монотонно уменьшается, в частности, для полимера  $Ia_{10}$  от  $2 \cdot 10^4$  до  $3 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{Дж}$  при увеличении  $\lambda$  от 400 до 950 нм.

В спектрах электронного поглощения пленок исследованных полиамидинов наблюдаются малоинтенсивные длинноволновые максимумы (например, для  $Ia_{10}$  — при 505–510 и 635–640 нм), отсутствующие в спектрах растворов полимера в этаноле. Появление этих полос можно приписать запрещенным переходам в квазисопряженной системе водородносвязанных амидиновых групп (рис. 1), существование которой в растворе протондонорного растворителя, в частности этанола, невозможно. Это предположение подтверждается расчетами электронных спектров тримера модельного соединения  $N, N'$ -диметилацетамидина методом ZINDO/S при оптимизации геометрии методом *ab initio* STO-3G, свиде-

Величины  $\eta/\varepsilon$  для исследованных полимеров, определенные при температурах выше и ниже температуры стеклования  $T_{gl}$

| Полимер*<br>( $T_{gl}$ , °C) | $\eta/\varepsilon, 10^{-2}$ |              |
|------------------------------|-----------------------------|--------------|
|                              | $T < T_{gl}$                | $T > T_{gl}$ |
| $Ia_{10}(60)$                | 1.65                        | 1.65         |
| $Ia_6(75)$                   | 1.41                        | 1.41         |
| $Ib(95)$                     | 1.88                        | 1.06         |
| $IIb(142)$                   | 2.12                        | 0.35         |
| $IIa(158)$                   | 1.65                        | < 0.01       |

Примечание.  $T_{gl}$  — температура стеклования.

\* Отрицательная зарядка слоя до предельного потенциала. Толщина слоя 1 мкм.

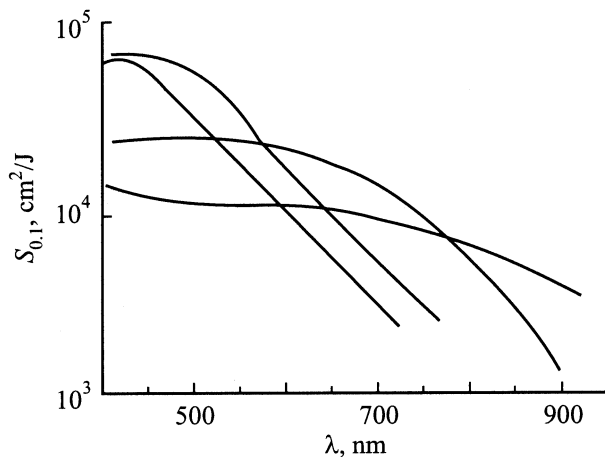


Рис. 4. Спектры светочувствительности полиамидинов.

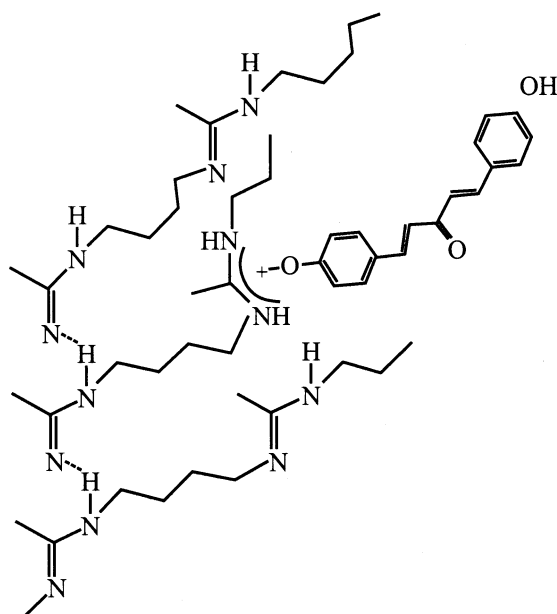
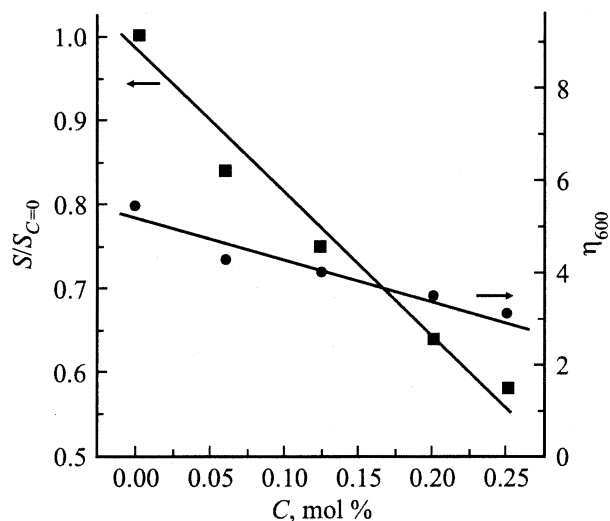


Рис. 5. Изменение надмолекулярной структуры в результате ионного легирования.

тельствующими о существовании запрещенного перехода при 420 нм. При этом спектр квантового выхода фотогенерации носителей заряда  $\eta(\lambda)$  характеризуется постоянным, не зависящим от  $\lambda$  квантовым выходом в видимой области спектра и его монотонным понижением при  $\lambda > 850$  нм.

Как видно из данных, представленных в таблице, величина  $\eta/\varepsilon$  при  $T < T_{gl}$  закономерно увеличивается в ряду  $Ia_6 - Ia_{10} - Ib - IIa - IIb$ . Такое изменение светочувствительных свойств в ряду исследованных полиамидинов можно объяснить увеличением степени сопряжения при введении арильных заместителей и соответственно уменьшением потенциальной ионизации молекулы и энергии выхода электрона. При темпера-



**Рис. 6.** Относительное изменение интегральной светочувствительности полимера  $Ia_{10}$  и квантовых выходов фотогенерации в зависимости от концентрации допанта 1.5-ди(4-оксифенил)пента-1.4-диен-3-ОН в системе.

туре выше температуры стеклования диэлектрические свойства ( $\epsilon$ ) и светочувствительность ( $S_{0.1}$ ) полимеров  $Ia_{10}$ ,  $Ib$  практически не изменяются, в то время как в случае полимера  $Ib$  наблюдается относительное снижение  $\eta/\epsilon$  почти в 2 раза и значительное (более  $10^2$  раз) снижение  $\eta/\epsilon$  для полимера  $Ia$ . Указанные особенности связаны, вероятно, с уменьшением основности полимеров в ряду  $Ia_6$ – $Ia_{10}$ – $Ib$ – $Ia$ – $Ib$ , что приводит к ослаблению межмолекулярных водородных связей и деградации супрамолекулярной структуры, отвечающей за возникновение фотопроводимости. В пользу такого объяснения наблюдаемых закономерностей говорит также факт уменьшения  $\eta/\epsilon$  в системе  $Ia_{10}$ –1.5-ди(4-оксифенил)пента-1.4-диен-3-ОН в 1.7 раза. В данном случае кислотность допанта является достаточной для протонирования амидиновых групп полимера, что приводит к разрушению системы водородных связей и соответственно квазисопряжения в супрамолекулярной системе (рис. 5). На это же указывает тот факт, что при увеличении относительной концентрации допанта в системе наблюдается монотонное снижение светочувствительности (рис. 6).

Как видно из данных, приведенных в таблице, величина квантового выхода  $\eta/\epsilon$  так же, как и величина  $S_{0.1}$ , возрастает при переходе от алифатических полиацетамидинов к ароматическим бензамидинам. Очевидно, это является следствием увеличения  $\pi$ -сопряжения при температурах ниже температур стеклования. В то же время при температуре выше температуры стеклования величина  $\eta/\epsilon$  резко падает для образцов полимеров, содержащих ароматические группы, оставаясь практически неизменной для алифатических полиамидинов. Можно предположить, что такое поведение связано с изменением системы водородных связей и преобразованием

линейных структур (рис. 1, *a*), ответственных за перенос носителей заряда, в циклические (рис. 1, *b*), определяющие фоточувствительность системы. Данное предположение подтверждается высокими ( $\sim 10^4$  см<sup>2</sup>/(В·с) [8]) подвижностями носителей заряда (дырок) в полимере  $Ib$ , имеющем преобладающие линейные структуры, способствующие транспорту носителей, а также появлению фотоактивного поглощения в длинноволновой области ( $\sim 620$  и  $960$  нм) у полимеров  $Ia$  и  $Ib$ , способных к формированию циклических супрамолекулярных структур.

Введение в полимерную матрицу  $Ia_{10}$  и  $Ib$  в качестве допанта фуллерена  $C_{60}$ , являющегося, как известно [7], эффективным акцептором и способного к комплексообразованию, приводит к значительному (в 5 раз) возрастанию темновой проводимости и уменьшению в 2 раза светочувствительности для полимеров  $Ia_{10}$  и  $Ib$ . Такое поведение исследованных систем свидетельствует о преимущественно донорном характере функциональных групп полиамидинов.

Использование в качестве допанта индола, как типичного представителя донорных молекул, склонных к комплексообразованию, приводит к увеличению светочувствительности системы  $Ia_{10}$ –индол в 5 раз. В то же время использование другого представителя этого класса допантов — антрацена не приводит к изменению фотофизических свойств. Такое различие, очевидно, связано с различным характером взаимодействия молекул допанта и фрагментами полимерной матрицы. В случае использования в качестве добавки антрацена спектр поглощения композита является суперпозицией спектров полиамидина и антрацена, в то время как в случае индола в спектре композиции появляется новая полоса поглощения при 400–480 нм, свидетельствующая об образовании комплекса полимер–индол. Образованию комплекса, вероятно, способствует наличие в молекуле индола групп NH, способных к образованию водородных связей с функциональными группами полимера.

## 5. Заключение

Таким образом, можно заключить, что предложенный подход, основанный на формировании супрамолекулярных структур, возникающих за счет упорядоченной системы водородных связей между функциональными группами полимерной цепи, является эффективным методом получения фотопроводящих сред, в частности полиамидиновых с достаточно высокой светочувствительностью ( $\gtrsim 10^4$  см<sup>2</sup>/Дж). Это в сочетании с высокими подвижностями носителей заряда, а также низкими температурами стеклования, модулем упругости и высокой вязкостью расплава позволяет предполагать перспективность подобных систем для разработки транспортных слоев электрофотографических устройств и термопластичных материалов для носителей информации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 01-03-32294.

## Список литературы

- [1] J.M. Lehn. *Supramolecular Chemistry* (N.Y.–Basel–Cambridge–Tokyo, 1998).
- [2] F. Boehme, C. Klinger, H. Komber, L. Haussler, D. Jehnichen. *J. Polym. Sci.*, **36**, 929 (1997).
- [3] A.V. Tenkovtsev, A.V. Yakimansky, M.M. Dudkina, V.A. Lukoshkin, H. Komber, L. Haussler, F. Boehme. *Macromolecules*, **34** (20), 7100 (2001).
- [4] А.В. Теньковцев, М.М. Дудкина, А.Е. Трофимов, В.А. Лукошкин, F. Boehme, L. Haussler. *ЖПХ*, **74** (7), 1147 (2001).
- [5] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин. *Сенсибилизированный фотоэффект* (М., Наука, 1980).
- [6] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *Опт. и спектр.*, **64** (5), 1047 (1988).
- [7] Е.Л. Александрова, Н.В. Каманина, Ю.А. Черкасов и др. *Оптический журнал*, **64** (8), 87 (1998).
- [8] Е.Л. Александрова, Л.П. Казакова, М.М. Дудкина, А.В. Теньковцев. *Тез. докл. III междунар. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводниковые классы“* (СПб., 2002).

Редактор Т.А. Полянская

## Polyamidic supermolecular structures as a new class of light-sensitive polymer semiconductors

*E.L. Alexandrova, M.M. Dudkina\**, *A.V. Tenkovtsev\**

All-Russia Scientific Center Hosted  
by Vavilov's State Optics Institute,  
199034 St. Petersburg, Russia

\* Institute of High-molecular compounds,  
Russian Academy of Sciences,  
199004 St. Petersburg, Russia