

Фотофизические свойства кремнийсодержащих полисалицилиденазаметинов

© Е.Л. Александрова, А.Г. Иванов*[¶], Н.М. Геллер*, Л.Б. Надеждина*, В.В. Шаманин*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 12 декабря 2007 г. Принята к печати 17 декабря 2007 г.)

Исследованы фотофизические свойства новых кремнийсодержащих „неклассических“ полисопряженных полисалицилиденазаметинов и предложен характерный для них механизм фотогенерации свободных носителей заряда. Показано, что свойства полимеров определяются структурой азометинового фрагмента и акцепторными свойствами атома кремния. Благодаря множественным специфическим донорно-акцепторным взаимодействиям неподеленных электронных пар азометиновых фрагментов с вакантными *d*-орбиталями атомов кремния полимеры обладают светочувствительными и фотопроводящими свойствами. Оцененные значения светочувствительности $S_{0,1} \approx 10^5 \text{ см}^2/\text{Дж}$ и квантового выхода фотогенерации свободных носителей заряда $\eta \approx 0.15$ соответствуют уровню „классических“ полисопряженных азотсодержащих ароматических полимеров, нашедших применение в оптоэлектронике.

PACS: 78.66.Qn, 78.30.Jw, 78.40.Me, 78.55.Kz

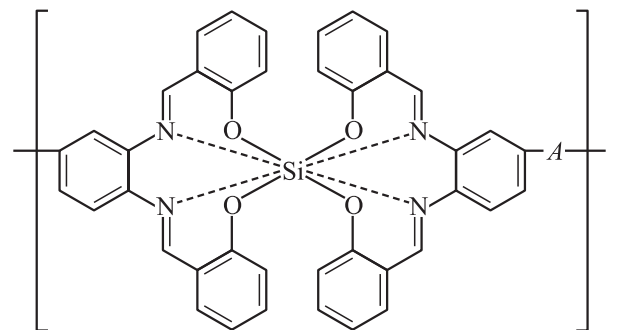
1. Введение

Известно, что для возникновения у полимеров фотопроводящих свойств необходимо: во-первых, наличие светочувствительности, т.е. фотоактивного поглощения макромолекулами света, инициирующего эффективное образование свободных носителей заряда с высоким квантовым выходом фотогенерации η . Во-вторых, наличие в полимерной цепи системы полисопряжения, которая обеспечивает электропроводящие свойства полимера и возможность транспорта генерированных светом носителей заряда [1]. Светочувствительные и транспортные свойства присущи различным классам полисопряженных органических полимеров: полифениленам, полифениленвиниленам, полигетероариленам, полиазометинам и многим др. Кроме того, наличие светочувствительных свойств характерно, например, для полимеров, отличающихся внутри- или межмолекулярными специфическими донорно-акцепторными взаимодействиями, возникающими вследствие наличия в полимере взаимодействующих между собой донорных (D) и акцепторных (A) фрагментов, или как результат введения в полимер низкомолекулярных соединений, способных образовывать с полимером комплексы с переносом заряда (КПЗ). КПЗ эффективно поглощают свет определенной длины волны, зависящей как от потенциала ионизации донорной группы I_D , так и от сродства к электрону акцепторной составляющей A_A : $\hbar\omega \propto (A_A - I_D + C)$, где C — характерная для данного КПЗ константа. Поглощение фотонов в КПЗ генерирует носители заряда с квантовым выходом η , зависящим от тех же энергетических параметров [1]: $\eta(I_D, A_A) \propto \exp[(A_A - I_D + C)/kT]$, где k — постоянная Больцмана, T — температура.

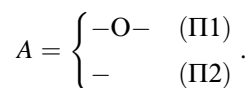
Синтезированные нами новые элементосодержащие политрансаннулярно-сопряженные полиазометины представляются перспективными фотоактивными полимерами, поскольку обладают транспортными свойствами благодаря наличию „неклассической“ системы полисопряжения и светочувствительностью, которая обусловлена в том числе образованием вдоль полимерной цепи множественных КПЗ.

2. Объекты и методы исследования

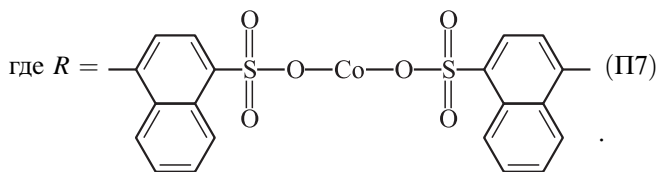
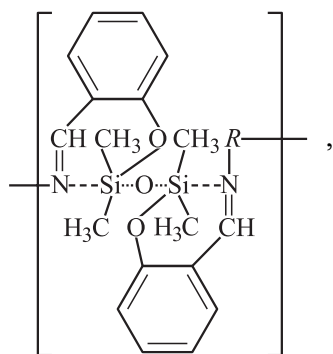
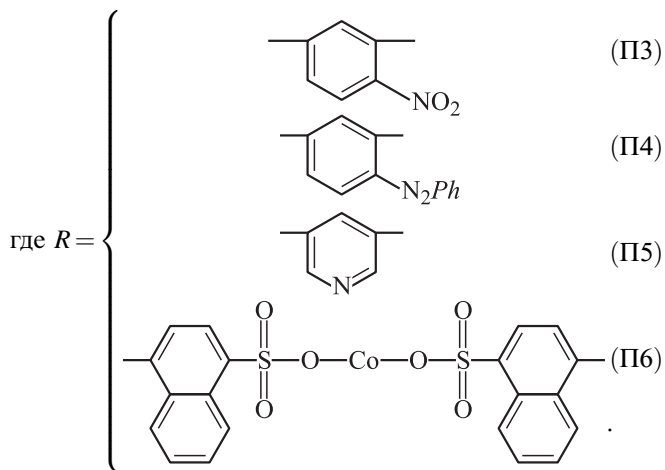
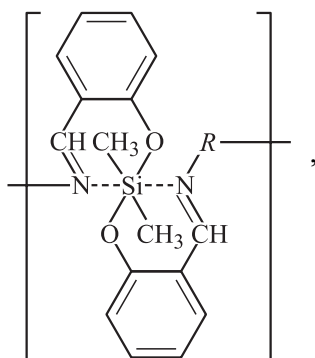
Цель работы заключалась в исследовании фотофизических свойств политрансаннулярно-сопряженных полиазометинов и оценке возможности использования новых полимеров в оптоэлектронике, в частности как электропроводящих и светочувствительных материалов. Объектами исследования были выбраны Si-содержащие полисалицилиденазаметины, характеризующиеся следующими структурными формулами:



где



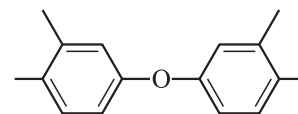
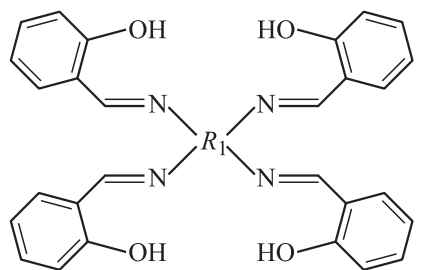
[¶] E-mail: alexey.ivanov@bk.ru



Здесь Ph — фенил.

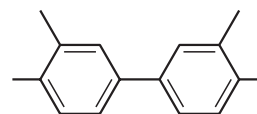
Si-содержащие полимеры получали по описанной ранее методике [2] из тетра- или дисилицилиденазозометинов

и тетра- или дихлорсиланов соответственно:

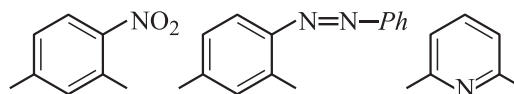
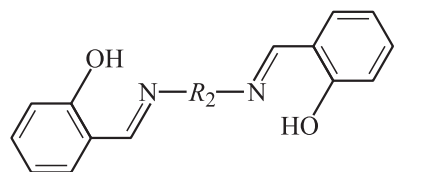


где $R_1 =$

(M1)



(M2)

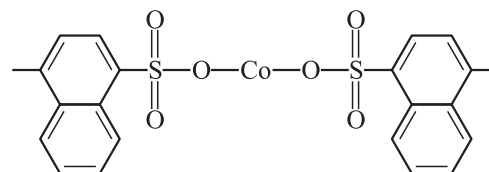


(M3)

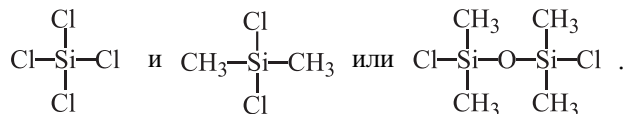
(M4)

(M5)

где $R_2 =$



(M6)



(для П1, П2, П3, П4, П5 и П6)

(для П7)

Синтезированные полимеры, во-первых, содержат в своей структуре как донорные — азометиновые, так и акцепторные группы — атомы кремния, что обеспечивает возможность образования внутримолекулярных

КПЗ [3,4]. Во-вторых, обладают системой „неклассического“ полисопряжения, являющегося следствием наличия вдоль основной цепи полимера множественного внутримолекулярного трансаннулярного координационного D–A-взаимодействия, что доказано нами анализом данных ультрафиолетовой (УФ), инфракрасной (ИК) и ¹H-ЯМР-спектроскопии [2]. Аналогичная ситуация наблюдалась ранее в так называемых полигомосопряженных элементоорганических полимерах [5,6].

На образование в исследуемых макромолекулах общей системы полисопряжения указывают также электропроводящие свойства полимеров (удельная электропроводность на уровне 10⁻⁸–10⁻⁶ См/см, увеличивающаяся при легировании йодом на 5–6 порядков величины) [2]. Все это позволяет полагать, что данные полимеры могут быть светочувствительными и фотопроводящими.

Измерение светочувствительности $S_{0.1}$ и квантового выхода фотогенерации свободных носителей заряда η выполнено в электрофотографическом (ЭФ) режиме по методике [7,8] в спектральной области 400–700 нм при напряженности электрического поля $E = (0.2–1.0)E_0$, где E_0 — предельная напряженность поля для данного материала при $T = 300$ К. Светочувствительность $S_{0.1}$ определена по критерию спада поверхностного потенциала слоя V на 10% от начальной величины, т.е. $\Delta V/V = 0.1$.

Интегральная светочувствительность измерена при освещении образца галогеновой лампой КГМ-300 (мощность 300 Вт). По наклону полевой зависимости $\eta(E)$, используя модель Онзагера [9], принятую для описания процесса фотогенерации в органических полупроводниках [10], определяли радиусы термализации r_T , т.е. расстояния, на которых образовавшиеся при поглощении фотонов связанные в пары носители заряда приходят в равновесие с решеткой, и η_0 — квантовый выход образования связанных пар носителей заряда.

Для ЭФ измерения $S_{0.1}$ и η пленки полимеров наносили методом центрифугирования из 25–35 масс% раствора на стеклянные подложки с прозрачным проводящим слоем $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$. Толщина слоев d составляла 1–3 мкм.

Спектры люминесценции определяли в области 350–800 нм при возбуждении образцов светом длиной волны 337.1 нм.

Спектры поглощения получены на спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне длин волн 200–700 нм в растворе метилового или изопропилового спирта или в пленках, приготовленных для ЭФ измерений.

3. Результаты и обсуждение

Результаты исследования фотофизических свойств: энергий максимумов поглощения $\hbar\omega$, интегральной фоточувствительности и параметров процесса фотогенерации η , η_0 и r_T полисилицилиденазометинов приведены в таблице и на рис. 1–3.

Наблюдаемый в спектрах поглощения $D(\lambda)$ (рис. 1) значительный bathochromный сдвиг (50–70 нм), сопровождаемый гиперхромным эффектом, а также появление

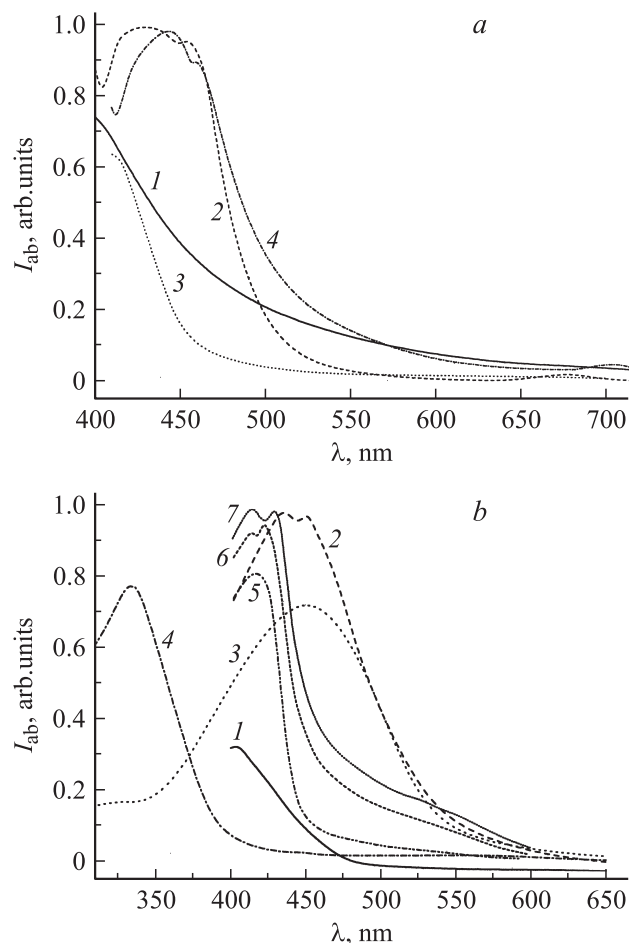


Рис. 1. Спектры поглощения образцов моно- и полимеров. Рис. а: 1 — М2, 2 — П2, 3 — М1, 4 — П1. Рис. б: 1 — М3, 2 — П3, 3 — М4, 4 — П4, 5 — М6, 6 — П7, 7 — П6.

дополнительных длинноволновых полос при переходе от мономеров к полимерам свидетельствуют об образовании в структуре полимеров множественных КПЗ и об образовании системы полисопряжения.

Обращает на себя внимание резкое отличие в спектрах поглощения полимера П4 и его мономера М4 (рис. 1, b, кривые 4 и 3). Интенсивная полоса поглощения диазогруппы, присутствующая в мономере ($\lambda = 670$ нм), в полимере исчезает, что может указывать либо на участие этой группы в специфическом D–A-взаимодействии, либо говорит об участии в полимераналогичном превращении вследствие реакции с выделяю-

Образцы	$\hbar\omega$, эВ	$S_{0.1}$, (лк·с) ⁻¹	η	r_T , нм	η_0
П1	2.76, 2.65	$1.5 \cdot 10^{-2}$	0.15	2.8	0.280
П2	2.88, 2.69	$4.8 \cdot 10^{-3}$	0.06	2.6	0.110
П3	2.84, 2.70	$8.1 \cdot 10^{-3}$	0.10	3.0	0.180
П4		$1.2 \cdot 10^{-2}$	0.12	3.0	0.210
П5		$7.5 \cdot 10^{-3}$	0.09	3.0	0.170
П6	3.0, 2.92	$8.6 \cdot 10^{-4}$	0.02	3.2	0.035
П7	2.96, 2.86	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.03	3.3	0.051

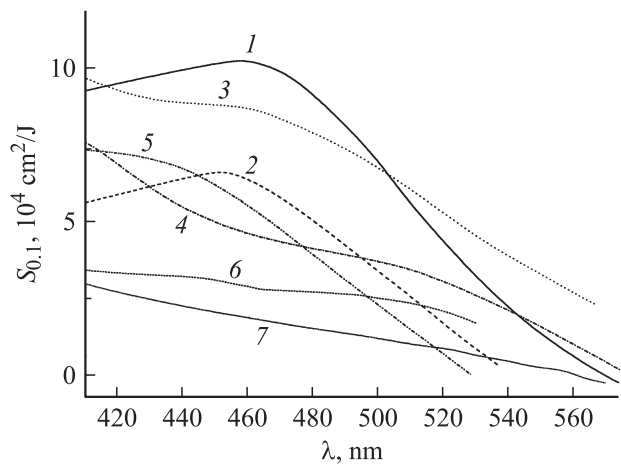


Рис. 2. Спектры фоточувствительности полимеров: 1 — П1, 2 — П2, 3 — П4, 4 — П3, 5 — П5, 6 — П6, 7 — П7.

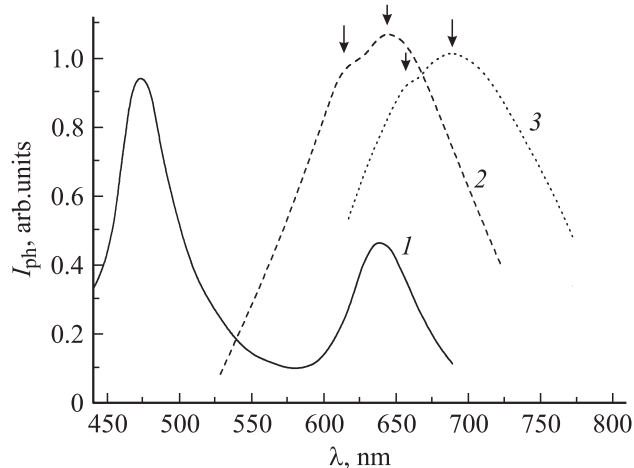


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции образцов П6 (1, 2) и П7 (3). Толщина пленки полимера: 1 — $d < 5$ мкм; 2, 3 — $d > 5$ мкм.

щимся в процессе синтеза хлороводородом. На данном этапе работы этот вопрос остается открытым и требует дальнейшего изучения.

Анализ электронных спектров поглощения внутримолекулярных Д–А-комплексов показывает, что все КПЗ имеют две полосы поглощения в области спектра 400–480 нм. Причем энергии полос различаются в среднем на 0.13 эВ (лежат в интервале 0.08–0.18 эВ), что, вероятно, свидетельствует о том, что процесс переноса электрона осуществляется с обеих верхних орбиталей азометиновой группы [11].

На рис. 2 представлены спектры светочувствительности $S_{0,1}(\lambda)$. Величина интегральной светочувствительности $S_{0,1}$ и параметры процесса фотогенерации — квантовые выходы η и η_0 , радиусы термализации r_T — приведены в таблице.

Из таблицы и рис. 2 видно, что максимальными значениями светочувствительности и квантового выхода фотогенерации носителей заряда обладают полимеры П1

и П4. Величины $S_{0,1}$ и η уменьшаются по мере увеличения потенциала ионизации донора I_D и размера мономерного звена, т.е. расстояния d_0 между Д- и А-фрагментами в полимерной цепи. Для П6 и П7, с максимальным значением d_0 в изученном ряду полимеров, величины $S_{0,1}$ и η минимальны. Радиус термализации r_T , наоборот, возрастает при увеличении расстояния d_0 . Введение в азометиновый фрагмент сильной акцепторной группы (в случае П3, П6 и П7) приводит к расширению области светочувствительности (рис. 2, кривые 4, 6, 7).

Интегральная величина $S_{0,1}$ для П2 составляет $4.8 \cdot 10^{-3} (\text{лк} \cdot \text{с})^{-1}$, что при практически одинаковых спектрах поглощения $D(\lambda)$ полимеров П1 и П2 (рис. 1, а) объясняется различной эффективностью генерации носителей заряда для данных полимеров. Для П2 квантовый выход равен 0.06, а для П1 — 0.15, т.е. полученные значения квантового выхода находятся на уровне значений η , характерных для металлорганических комплексов, азотсодержащих ароматических (поливинилкарбазол) и классически полисопряженных полимеров (полифениленвинилен) [1]. Увеличение квантового выхода фотогенерации носителей заряда η , и следовательно значения интегральной светочувствительности в случае П1, обусловлено наличием в П1 шарнирного атома кислорода, благоприятствующего формированию более упорядоченных надмолекулярных структур, а также увеличением донорной способности атома азота за счет дополнительного смещения электронной плотности с атома кислорода дифенилэфирной группы и, как следствие, усилением донорно-акцепторного взаимодействия $N \rightarrow Si$.

Установленные спектральные и структурные закономерности изменения квантового выхода η в зависимости от величин A_D и d_0 позволяют сделать вывод о механизме фотогенерации носителей в изученных полимерах. Очевидно, как и для большинства органических материалов, характеризующихся низкой подвижностью носителей заряда [10], в этом случае справедлив онзагеровский механизм фотогенерации через состояние кулоновски связанной пары носителей заряда [9], описываемый на начальной стадии миграционной моделью [7].

Согласно миграционной модели онзагеровской фотогенерации, образование носителей заряда при поглощении фотона, как и в молекулярных кристаллах [10], происходит в 2 стадии. На первой стадии (структурочувствительной) в результате поглощения фотона происходит перенос связанного электрона с азометиновой Д-группы на А-группу (атом кремния) внутри молекулы комплекса на расстояние $r_{DA} \approx r_0$, с последующим переносом по цепи на расстояние r_T и локализацией дырки на фенилазометиновом фрагменте, на котором образуются термализованные, кулоновски связанные электроно-дырочные пары.

Дальнейшее разделение образовавшихся пар во внешнем электрическом поле происходит согласно модели термополевой диссоциации Онзагера [9]. Пары образованы электронами, локализованными на А-фрагментах — атомах кремния, и дырками, локализованными

на D-фрагментах — азометиновых группах, и характеризуются радиусом $r_0 = 0.3-0.5$ нм (оценен по длинам химических связей, входящих в мономерное звено). Величины r_T , как видно из таблицы, равны 2.6–3.3 нм.

Изучение конкурирующего с фотогенерацией носителя заряда процесса излучения КПЗ поглощенной энергии показало, что на процесс люминесценции влияют атомы Si (исходные мономеры излучают при $\lambda < 400$ нм) и концентрация полимера, определяющая в конечном итоге концентрацию внутри- и межмолекулярных КПЗ.

При малой концентрации КПЗ (разбавленные растворы или пленки толщиной $d < 5$ мкм) спектры люминесценции (рис.3, кривая 1 (на примере П6)) представляют собой суперпозицию люминесценции азометинового фрагмента полимера в области $\lambda < 420$ нм, кремния — при $\lambda = 630-650$ нм и D-A-комплекса, интенсивно излучающего в голубой области спектра при $\lambda_{max} = 480$ нм. Эффективность люминесценции полимеров определяется в основном атомами Si, в то же время структура D-фрагмента слабо влияет на интенсивность излучения, но сказывается на положении длинноволновой полосы, состоящей из двух максимумов. При увеличении концентрации полимера ($d > 5$ мкм) люминесценция комплекса при $\lambda_{max} = 480$ нм гасится (рис.3, кривая 2). В спектре преобладает излучение, обусловленное атомами Si, причем полоса люминесценции уширена. Для П7 (рис. 3, кривая 3) максимум спектра (при $\lambda = 700$ нм) сдвинут в ИК область спектра и уширен по сравнению со спектром П6 (рис. 3, кривая 2), что, по видимому, обусловлено Si-O-Si-взаимодействием в П7.

4. Заключение

Наличие люминесценции в видимой области спектра (470–490 и 650–690 нм) при довольно хорошо электропроводящих свойствах, сопоставимых со свойствами классически сопряженных полимеров, позволяет надеяться на перспективность использования нового класса „неклассически“ полисопряженных элементоорганических полимеров в электролюминесцентных устройствах. Исследованы фотопизические свойства новых синтезированных полимеров — кремнийсодержащих полисилицидизазометинов — и предложен, с учетом их структуры, механизм фотогенерации свободных носителей заряда, проходящий через состояние кулоновски связанных пар носителей заряда.

Показано, что для данных полимеров характер спектров поглощения, светочувствительности и люминесценции определяется D-A-взаимодействием донорных азометиновых фрагментов с акцепторными атомами кремния. Именно благодаря формированию неклассической системы полисопряжения (в результате множественных специфических взаимодействий неподеленных электронных пар атомов азота азометиновых фрагментов и вакантных d -орбиталей атомов кремния) изученные полимеры обладают светочувствительными (светочувствительность $S_{0,1} \approx 10^5$ см²/Дж) и фотопроводящими свой-

ствами. Количественные характеристики последних сопоставимы с параметрами, характеризующими классически сопряженные (политиофен, полифениленвинилены) и азотсодержащие ароматические полимеры, в частности поливинилкарбазол, используемые в оптоэлектронике.

Авторы выражают благодарность О.А. Андреевой, Л.А. Шибаеву и А.В. Грибанову (Аналитический центр ИВС РАН) за помощь в проведении анализа полученных полимеров методами ИК- и ЯМР-спектроскопии и А.Б. Певцову (ФТИ РАН) за проведение исследований люминесценции полимеров.

Список литературы

- [1] Е.Л. Александрова. ФТП, **38**, 1153 (2004).
- [2] А.Г. Иванов, Н.М. Геллер, Е.Л. Александрова, А.В. Грибанов, В.В. Шаманин. Высокомолекуляр. соединения, **50** (7), 1000 (2007).
- [3] Е.Н. Гурьянова, И.П. Гольдштейн, И.П. Ромм. *Донорно-акцепторная связь* (М., Химия, 1973).
- [4] Л. Эндрюс, Р. Кифер. *Молекулярные комплексы в органической химии* (М., Мир, 1967).
- [5] В.В. Шаманин, А.Ю. Осадчев, С.С. Скороходов. ДАН, **380**, 71 (2001).
- [6] Н.В. Блинова, Е.Л. Краснопева, Ю.А. Николаев, А.Ю. Осадчев, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков, В.В. Шаманин. ФТП, **37** (1), 53 (2003).
- [7] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. Опт. и спектр., **64**, 1047 (1988).
- [8] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин. *Сенсибилизированный фотоэффект* (М., Наука, 1980).
- [9] L. Onsager. Phys. Rev. Lett., **19**, 554 (1934).
- [10] Э.А. Силиньш, М.В. Курик, В. Чапек. *Электронные процессы в органических кристаллах* (Рига, Зинатне, 1988).
- [11] *Азометины* (Ростов н/Д. Изд-во Рост. ун-та, 1967) с. 280.

Редактор Т.А. Полянская

Photophysical properties of silicon containing polysilylidene azomethynes

E.L. Alexandrova, A.G. Ivanov*, N.M. Heller*, L.B. Nadezhdina*, V.V. Shamanin*

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Science,
194021 St. Petersburg, Russia

* Institute of Macromolecular Compounds,
Russian Academy of Science,
199004 St. Petersburg, Russia

Abstract Photophysical properties of new non-classical polyconjugated silicon containing polysilylidene azomethynes have been investigated. The mechanism of photogeneration of free charge carrier has been proposed. It was shown that properties of polymers depend on azomethyne structure and presence of silicon atoms. The correlation between photosensitivity, photoconductivity of this polymers and specific donor-acceptor interaction of nitrogen and silicon atoms has been determined. Photosensitivity ($S_{0,1}$) of polymers is 10^5 см²/J, quantum yield of free charge carrier photogeneration (η) is 0.15.