

# Светочувствительность фотопроводящих полимерных систем с полиметиновыми красителями на основе производных 2(4)-метилхинолина и индола

© Г.К. Лебедева, Е.Л. Александрова\*, В.Н. Иванова, О.А. Нагибина\*\*,  
И.М. Соколова, В.И. Фролов\*\*, В.В. Кудрявцев

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

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

\*\* Санкт-Петербургский государственный технологический институт,  
198013 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: estspb2005@rambler.ru, kudryav@hq.macro.ru

(Поступила в Редакцию 23 января 2007 г.

В окончательной редакции 15 апреля 2007 г.)

Для новых синтезированных полиметиновых красителей показано, что светочувствительность полимерных пленок на основе поли(о-гидроксиамида) с транспортными молекулами индола, образующими межмолекулярные комплексы с красителями, в 2–3 раза выше, чем светочувствительность пленок с индолом, являющимся структурной составляющей красителя. Введение индолсодержащего красителя в фотопроводящий поливинилкарбазол увеличивает фотопроводимость на полтора порядка, а квантовый выход при этом возрастает до  $\eta = 0.085$ . Установлена корреляция между электронной структурой красителей, характеристиками фотопроводимости и механизмами релаксации заряда в образцах. При увеличении фотопроводимости пленок наблюдается переход от дрейфового механизма релаксации зарядов к механизму релаксации за счет собственной электропроводности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-33011) и программы РАН „Полифункциональные материалы для молекулярной электроники“ (координатор — академик С.М. Алдошин).

PACS: 61.82.Pv, 72.40.+w, 42.70.Nq

## 1. Введение

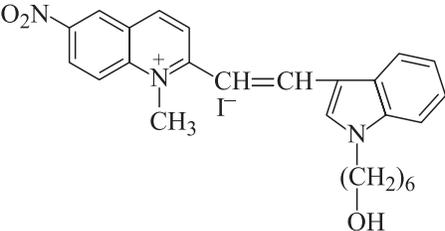
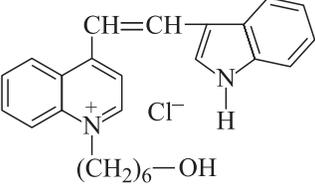
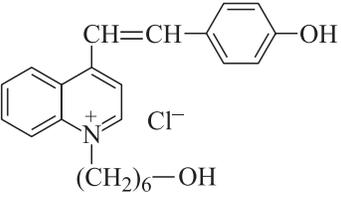
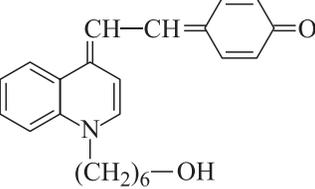
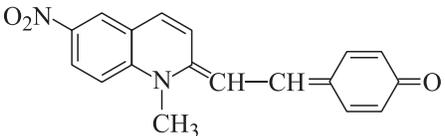
Явление фотопроводимости, наблюдаемое в органических полимерных материалах, включает следующие процессы: поглощение кванта света, фотогенерацию свободных носителей заряда, диффузию и дрейф носителей заряда в электрическом поле, захват носителей мелкими и глубокими центрами, их освобождение из этих центров, рекомбинацию носителей [1]. Поэтому необходимыми составляющими фоточувствительных полимерных материалов являются хромофорные группы, способные поглотить квант света и осуществить эффективный процесс фотогенерации подвижных носителей заряда, или хромофорные группы, сочетающие в себе возможности как фотогенерации, так и транспорта фотогенерированных носителей заряда [2]. В качестве поглощающей хромофорной группы могут выступать комплексы, межмолекулярные или внутримолекулярные, с переносом заряда, образующиеся между донором электронов и акцептором. Энергия поглощаемого комплексом кванта зависит от потенциала ионизации донора и сродства к электрону акцептора [3]. Типичной, чаще всего используемой в фотопроводящих полимерах донорной группой являются производные карбазола, входящие в состав донорно-акцепторных (Д-А) комплексов, обеспечивающих перенос фотогенериро-

ванных свободных носителей заряда. Близкий по структуре к карбазолу индол изучен в меньшей степени, хотя индолсодержащие хромофоры являются хорошими транспортными материалами. По донорным свойствам индол (значение потенциала ионизации 7.79 eV) уступает только карбазолу (7.4 eV) и трифениламину (6.9 eV) [4].

В качестве сенсibilизаторов-акцепторов наиболее изучены нитропроизводные флуоренона. В меньшей степени исследованы сенсibilизирующие свойства органических красителей, в то время как функциональные возможности фотопроводящих полимеров при такой сенсibilизации могут быть существенно расширены [5]. Например, при использовании в качестве донора  $\pi$ -избыточных производных индола, а в качестве акцептора —  $\pi$ -дефицитных четвертичных солей 2(4)-метилхинолина можно получить полиметиновые красители и композиции на основе этих красителей, являющиеся соответственно внутри- и межмолекулярными комплексами с переносом заряда, обеспечивающими фотопроводящие свойства материала в широком спектральном диапазоне [6,7].

В данной работе проведено сравнительное исследование светочувствительности пленочных полимерных образцов с гомогенно распределенными в полимерной матрице новыми полиметиновыми красителями на осно-

Таблица 1. Структура синтезированных красителей-моделей и их спектральные характеристики

Номер образца	Структура красителя	Растворитель	$\lambda_{\text{max}}$ , nm
I		Этанол	290, 410, 595, 630
		Хлористый метилен	280, 300, 410, 595
II		Этанол	280, 330, 340, 460
		Хлористый метилен	320, 390, 400, 445
III		Этанол	320, 595
		Хлористый метилен	335, 595
IV		Этанол	360, 600
		Хлороформ	450, 600
V		Этанол	400, 585
		Хлористый метилен	345, 355, 400, 590

ве 2(4)-метилхинолина, различающихся электронным строением акцепторной (А) (содержащей, в частности, сильный акцептор — нитрогруппу) и донорной (В) частей молекулы. Кроме этого, исследовались варианты формирования внутримолекулярных и межмолекулярных комплексов красителей с индолом и соответственно их способность к реализации функций фотогенерации и транспорта зарядов. Изучена зависимость разрядных характеристик образцов от величины поляризующего напряжения и времени поляризации.

Для проведения исследований был синтезирован ряд красителей-моделей полиметинового ряда общей формулы А(—СН=СН)—В, химическая структура и обозначения которых представлены в табл. 1. Красители различаются положением виниловой связи (—СН=СН)— по отношению к гетероатому хинолинового кольца (красители I—II; III, IV—V), строением  $\pi$ -дефицитной (А) (красители I—II; III, IV—V) и  $\pi$ -избыточной (В) (красители I—V; II—III, IV) частей молекулы. Выбранные модели позволяют получить комплексную информацию о том, какие изменения в электронной структуре красителя оказывают наибольшее влияние на фотографическую чувствительность и динамику разрядных характеристик образцов. В качестве полимерной матрицы были выбраны два типа полимеров: термостойкий кремнийсодержащий поли(о-гидроксиамид) (ПО) и фотопроводящий поливинилкарбазол (ПВК).

2. Эксперимент

Красители I—V синтезированы по методике [7] при взаимодействии четвертичных солей 4-метилхинолина, 6-нитро-2-метилхинолина с производными индолкар-

Таблица 2. Светочувствительность полимерных слоев с комплексами с переносом заряда в максимуме поглощения

Номер образца	Полимерная матрица	Краситель	Комплекс с индолом	$\lambda_{\max}$ , nm	$S \cdot 10^4$ , (lx · s) <sup>-1</sup>	$\eta$
1	ПО	—	—	< 360	< 10 <sup>-4</sup>	≪ 0.01
2	ПО	I	Внутримолекулярный	610	4.2	0.015
3	ПО	II	То же	460, 500	2.1	0.022
4	ПВК	I	» »	615	52	0.085
5	ПВК	—	—	< 360	< 10 <sup>-4</sup>	0.030
6	ПО	III	Межмолекулярный	600	7.5	0.045
7	ПО	IV	То же	590	7.3	0.055
8	ПО	V	» »	610	8.5	0.051

бальдегида. Четвертичные соли 6-нитро-метилхинолина получены аналогично методике [8], производные индолкарбальдегида — с использованием методики [9]. Строение и состав всех синтезированных красителей и промежуточных продуктов подтверждены данными ЯМР1Н и УФ-спектроскопии. ЯМР1Н-спектры измерены на приборе Bruker AC-200 (200.1 MHz) относительно сигналов растворителя — диметилсульфоксида (DMSO-d6). Электронные спектры поглощения получены на спектрофотометре Specord M-40. В ЯМР1Н-спектрах красителей (III–V) в областях 9.0–7.5 и 8.0–7.6 наблюдаются сигналы, характерные для протонов хинолинового кольца; в области 7.5–6.4 — характерные для индола.

Светочувствительность  $S_{0,1}$  и квантовые выходы фотогенерации носителей заряда  $\eta$  измеряли в электрофотографическом (ЭФ) режиме по методике [10] в области спектра 400–750 nm при напряженности электрического поля  $E = (0.2–1)E_0$ , где  $E_0$  — предельная для данного материала напряженность электрического поля.

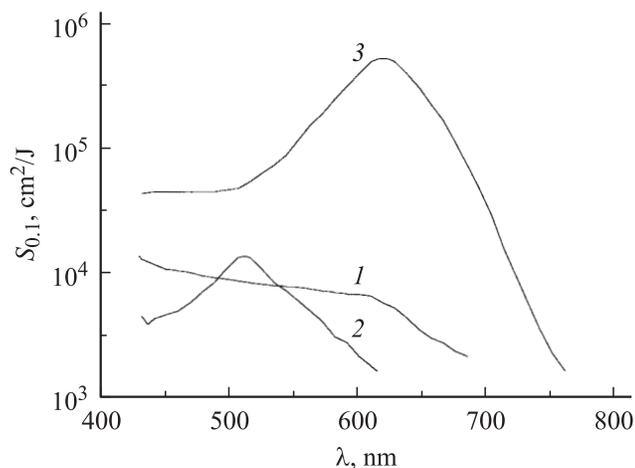
Методика измерения спектров светочувствительности состоит в регистрации времени снижения на 10% поверхностного потенциала образцов, предварительно заряженных с применением коронного разряда в темноте до заданного начального значения поверхностного потенциала, в результате освещения их светом определенной длины волны. Далее, с учетом модельных представлений о том, что начальный спад поверхностного потенциала обусловлен процессом фотогенерации, рассчитываются соответствующие значения светочувствительности и квантового выхода [11]. Для измерений фотоиндуцированного спада потенциала в ЭФ-режиме полимерные слои на ИТО-подложках (стеклянных пластинах с нанесенным предварительно слоем прозрачного проводника ITO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>) получали из растворов композиций полимеров (ПО или ПВК) с красителями и комплексами красителей с индолом в диметилацетамиде с циклогексанолом (образцы 1–6, табл. 2). Концентрация красителей и комплексов в пленках составляла порядка 10 wt.%. Значения толщины образцов находились в пределах 1.5–2 μm. Стеклоподложки с нанесенными слоями высушивались при 50°C в вакууме в течение 96 h.

Для изучения разрядных характеристик проводилась электризация пленочных образцов в коронном разряде постоянного тока с использованием трехэлектродной схемы включения. Уровень начального значения поверхностного потенциала  $U_{s0}$  задавался отрицательным потенциалом сеточного электрода и изменялся в пределах –(100–600) V, время электризации  $t_e$  варьировалось от 1 до 10 min. Электризация образцов, а также регистрация разрядных характеристик проводилась в условиях естественной освещенности.

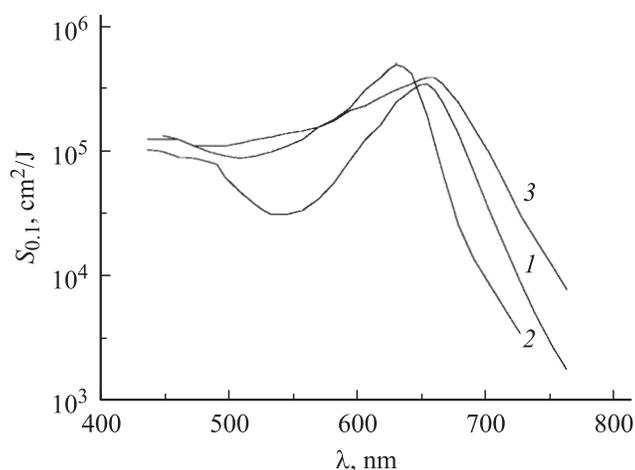
Для измерения поверхностного потенциала образцов использовали метод вибрирующего электрода с подачей компенсирующего напряжения [12]. Использование в зарядном устройстве сеточного электрода позволяло контролировать процесс электризации. Эффективность процесса электризации определялась отношением поверхностного потенциала к потенциалу сеточного электрода ( $U_{s0}/U_g$ ). Спад этого отношения во времени при комнатной температуре был выбран нами в качестве характеристики процесса релаксации зарядов в образце.

### 3. Обсуждение результатов

Все синтезированные красители обладают сольватохромным эффектом. В табл. 1 приведены данные электронных спектров красителей-моделей. Следует отметить, что спектральные характеристики индолсодержащих красителей (I, II) имеют более тонкую структуру и обнаруживают большую зависимость от природы растворителя, причем для красителя I, содержащего в положении 6 хинолинового кольца нитрогруппу, эта зависимость проявляется наиболее ярко. Так, в спектре красителя I в этаноле появляется длинноволновый максимум поглощения в области 630 nm, отсутствующий в спектрах красителей II–V и в спектре данного красителя в хлористом метиле. В электронных спектрах красителя III, содержащего гидроксигруппу в пара-положении бензольного кольца, его мероцианиновой форме — краситель IV и в спектре красителя V, так же как и в описанных в [7] красителях, наблюдается расщепление длинноволновой полосы поглощения, которое может свидетельствовать о существовании в растворах двух стереоизомерных цис- и транс-структур.



**Рис. 1.** Спектры светочувствительности для матрицы ПО с индолсодержащими красителями I (1) и II (2) и для матрицы ПВХ с индолсодержащим красителем I (3).



**Рис. 2.** Спектры светочувствительности для матрицы ПО с индолом, введенным в полимерную матрицу композиционно в виде межмолекулярного комплекса с красителем III (1), IV (2) и V (3).

Спектры светочувствительности исследованных полимерных систем приведены на рис. 1, 2, а в табл. 2 представлены соответствующие значения интегральной светочувствительности  $S_{0,1}$  пленок и квантового выхода фотогенерации носителей заряда  $\eta$  (длина волны соответствует максимуму полосы поглощения полимерной пленки). Разрядные характеристики для образцов чистого ПО, а также ПО с введенными индолсодержащими красителями I и II приведены на рис. 3.

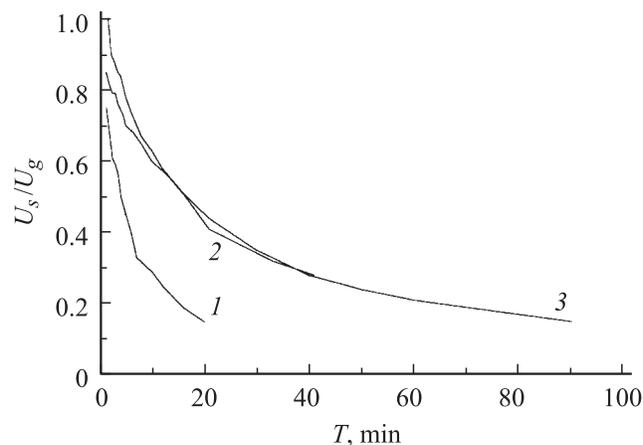
Следует отметить, что спектры светочувствительности коррелируют со спектрами поглощения собственно красителей, что указывает на непосредственную связь процессов фотогенерации носителей с молекулами хромофора. В то же время введение одного и того же красителя (индолсодержащего красителя I) в разные полимерные матрицы: ПО (рис. 1, кривая 1) и ПВХ (рис. 1,

кривая 2) — активирует разные части спектра поглощения красителя.

Для матрицы ПО на рис. 1 наблюдается растянутое плечо без выраженных максимумов, перекрывающее практически весь спектр поглощения красителя I. Для матрицы ПВХ наблюдается интенсивный максимум в длинноволновой области спектра. Важно также отметить существенное возрастание до уровня 0.085 значения квантового выхода процесса фотогенерации при введении красителя I в матрицу ПВХ. Из данных табл. 2 следует, что введение индолсодержащих красителей I и II в матрицу ПО также увеличивает квантовый выход фотогенерации, но незначительно, значения квантового выхода находятся в пределах 0.015–0.022. Переход от красителя I к красителю II в матрице ПО приводит к появлению в спектре светочувствительности максимума в коротковолновой части спектра.

Сравнение кривых 1, 2 на рис. 1 с кривыми 1–3 на рис. 2 указывает на существенное влияние способа введения индола в полимер, в данном случае в матрицу ПО. Введение индола композиционно существенно изменяет спектр светочувствительности и повышает квантовый выход. При композиционном введении индола получаем характерный спектр светочувствительности, состоящий из длинного плеча в коротковолновой области и выраженного максимума в длинноволновой части, причем положение и величина максимума практически не зависят от структуры красителя. Так же мало различаются и значения квантового выхода.

Можно предположить, что при введении индола в виде межмолекулярных комплексов с красителем в большей степени реализуются транспортные свойства молекул индола, формируя в структуре материала развитую транспортную сеть для носителей заряда. Благодаря этому существенно снижается вероятность геминальной рекомбинации, растет квантовый выход и соответственно растет фотопроводимость. Кроме того, смещение максимумов в спектрах светочувствительности в длинновол-



**Рис. 3.** Зависимости спада относительного поверхностного потенциала  $U_s/U_g$  со временем для образцов чистого ПО (1) и ПО с введенными индолсодержащими красителями I (2) и II (3).

новую область свидетельствует также о снижении в этом случае энергии ионизации процесса фотогенерации.

Похожие эффекты наблюдались в полимерных системах, содержащих ароматические хромофоры-доноры с гетероатомом-азотом (трифениламин, карбазол) и фуллерен, являющийся сильным акцептором [13]. При ковалентном введении фуллерена в полимер наблюдали резкое, более чем на порядок, снижение квантового выхода и на два–три порядка меньшую светочувствительность по сравнению с композиционным вариантом введения фуллерена. Это может быть объяснено изменением  $\pi$ -электронной структуры фуллерена [14] при его ковалентном введении, приводящей к ограничению свойств фуллерена как компонента, способствующего разделению фотогенерированных носителей заряда.

Зависимости на рис. 3 иллюстрируют влияние введения индолсодержащих красителей в матрицу ПО на вид разрядных характеристик.

Исследования спада поверхностного потенциала  $U_s$  в образцах показали, что введение различных по структуре красителей оказывает различное влияние на динамику и механизм релаксации  $U_s$ . Так, введение в матрицу ПО красителя I практически не изменяет динамику спада поверхностного потенциала. Введение же красителя II существенно ускоряет спад  $U_s$ . Это можно объяснить тем, что благодаря наличию в структуре красителя II прямого полярного сопряжения [6] облегчается процесс переноса зарядов и соответственно ускоряется релаксация поверхностного потенциала.

Следует заметить, что в эксперименте наблюдали два типа разрядных характеристик: для одних имела место зависимость скорости спада потенциала на начальном участке от величины начального внутреннего поля  $E_0$  в образце; для других такая зависимость от величины  $E_0$  отсутствовала. Разрядные характеристики первого типа, свидетельствующие о существенном вкладе дрейфовой составляющей в процесс релаксации потенциала, наблюдались только для образцов чистого ПО и ПО с красителем I. Очевидно, что при увеличении фотопроводимости пленок происходит переход от дрейфового механизма релаксации зарядов к механизму релаксации за счет собственной электропроводности, реализующейся в образцах в условиях естественной освещенности. Для всех исследованных образцов влияния времени электризации на вид разрядных характеристик не выявлено.

#### 4. Заключение

Выявлена существенная зависимость спектральных характеристик светочувствительности и квантового выхода фотогенерации свободных носителей от рода полимерной матрицы, способа введения индола в полимер и электронной структуры донорной и акцепторной частей хромофора. Показано, что введение в полимер индола в виде межмолекулярного комплекса с красителем способствует формированию транспортной сети для фотогенерированных носителей заряда и, следовательно,

увеличению вклада дрейфовой составляющей в процесс фотопроводимости и возникновению дополнительной возможности управлять этой составляющей. Потенциально характеристиками фотопроводимости исследованных материалов можно также управлять, изменяя концентрации как красителей, так и транспортных молекул индола.

Все перечисленное указывает на перспективность процедуры молекулярного дизайна для формирования заданных характеристик фотопроводимости для конкретных условий применения (в частности, эти материалы могут быть использованы при создании фоторефрактивных систем для голографической записи информации).

#### Список литературы

- [1] А.А. Слущкин. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии **35**, 229 (1990).
- [2] Ю.П. Гетманчук, Н.А. Давиденко, Н.А. Дервянко, А.А. Ищенко, Л.И. Костенко, Н.Г. Кувшинский, С.Л. Студзинский, В.Г. Сыромятников. Высокомолекуляр. соединения. А **44**, 1347 (2002).
- [3] Ю.П. Германчук, И.Д. Лазникова. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии **38**, 42 (1993).
- [4] Н. Mikawa, I. Yokoyama. Дэнси сясин гаккайси (яп.) **23**, 9 (1986).
- [5] А.Д. Аль-Кадими, Н.А. Давиденко, Н.А. Дервянко, А.А. Ищенко, В.А. Павлов, В.А. Пивторак, Н.Г. Чуприна. Опт. журн. **69**, 53 (2002).
- [6] А.Ф. Пожарский. ХГС **6**, 723 (1977).
- [7] Л.В. Хохлова, Г.К. Лебедева, В.А. Лукошкин, Л.М. Быкова. ЖОХ **74**, 304 (2004).
- [8] М.А. Альперович, И.К. Ушенко. ЖОХ **30**, 3384 (1960).
- [9] Н. Moon, J. Hwang, N. Kim, S.Y. Park. Macromolecules **33**, 5116 (2000).
- [10] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. Опт. и спектр. **64**, 1047 (1988).
- [11] Ю.А. Черкасов, П.А. Акимов, М.И. Черкашин. Сенситизированный фотоэффект. Наука, М. (1980). 384 с.
- [12] C.W. Reedyk, M.M. Perlman. J. Electrochem. Soc. **15**, 49 (1968).
- [13] Е.Л. Александрова, Н.В. Каманина, Ю.А. Черкасов. Опт. журн. **65**, 87 (1998).
- [14] Р.В. Гайнутдинов, Н.Д. Степина, А.Л. Толстихина, Л.И. Фейгин, В.Н. Иванова, В.В. Кудрявцев, Г.К. Лебедева, А.Л. Николаев. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **3**, 42 (2003).