

Электрофизические и люминесцентные свойства нафталимидсодержащего дендримера полиамидоamina

© А.В. Кухто, Э.Э. Колесник, А.Н. Лаппо*, А.Е. Почтенный*, И.К. Грабчев**

Институт молекулярной и атомной физики Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия
E-mail: kukhta@imaph.bas-net.by

* Белорусский государственный технологический университет,
220050 Минск, Белоруссия
E-mail: root@bstu.unibel.by

** Институт полимеров Болгарской академии наук,
1113 София, Болгария
E-mail: grabchev@polymer.bas.bg

(Поступила в Редакцию 3 февраля 2004 г.
В окончательной редакции 20 апреля 2004 г.)

Изучены электрофизические и люминесцентные свойства нафталимидсодержащего дендримера полиамидоamina (ПАМАМ). Методом циклической термодесорбции исследовано влияние адсорбированного кислорода на проводимость термически напыленных органических пленок. Для интерпретации полученных результатов используется модель двухуровневого прыжкового переноса электронов, при этом одна система уровней соответствует собственным состояниям электронов ПАМАМ, а вторая — состояниям адсорбированного кислорода. Метод циклической термодесорбции в сочетании с предложенной моделью позволяет определить численные значения радиуса локализации электронов и установить, по каким состояниям осуществляется прыжковый перенос электронов. Показано, что в твердой фазе это соединение сохраняет высокую люминесцентную способность в широкой спектральной области.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования Республики Беларусь (грант № ГБ23-119) и Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (грант № Ф03МС-048).

Большое количество органических соединений различных классов в настоящее время используется в устройствах электроники [1]. Особый интерес начинают привлекать дендримеры для электролюминесцентных структур [2], сенсоров [3], в качестве светособирающих антенн [3]. Эти соединения состоят из центральной части, сопряженных дендронов и поверхностных групп. Следовательно, материалы на основе дендримеров могут обладать широким спектром функциональных и электронных свойств [3]. Их отличает хорошая растворимость, слабое межмолекулярное взаимодействие, возможность образования высококачественных пленок. Для таких молекул можно достичь высокого квантового выхода флуоресценции. В настоящей работе измерены электрофизические и спектрально-люминесцентные свойства дендримеров типа полиамидоamina (ПАМАМ), содержащего группы 1, 8-нафталимида в периферийной части. Синтез этого соединения описан в [4,5], его структурная формула приведена на рис. 1. Центральные части ПАМАМ имеют сильные электронодонорные свойства благодаря наличию атомов азота с неподеленной парой электронов, периферийная же часть обладает электроноакцепторными свойствами. В этих молекулах наблюдается фотоиндуцированный перенос электрона [4], что может оказывать сильное влияние на электропроводность.

Пленки исследуемого соединения ПАМАМ толщиной 50 nm получены на установке ВУП-5 методом термиче-

ского распыления в вакууме с последующим осаждением продуктов распыления на подложки.

Для электрофизических измерений использовались стеклянные подложки с нанесенным на их поверхность

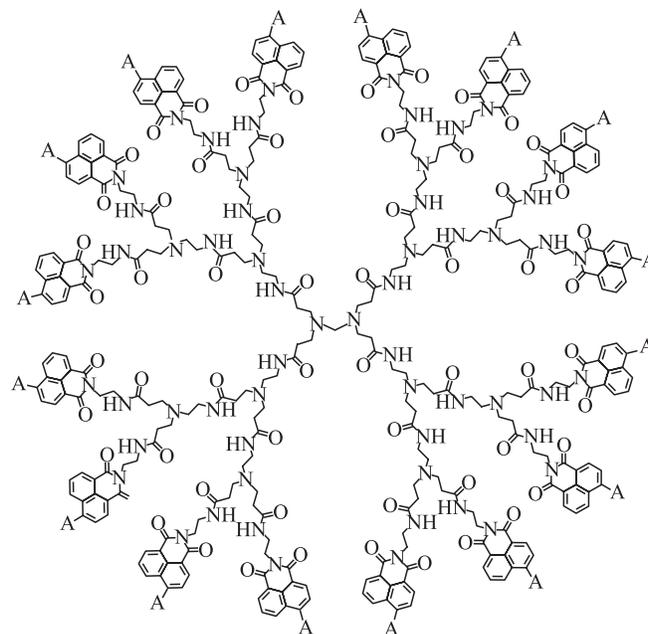


Рис. 1. Структурная формула исследуемого соединения (A = NH(CH₂)₅CH₃).

прозрачным слоем смеси оксидов индия и олова (ИТО). На подложке была сформирована многослойная структура из последовательно нанесенных слоев исследуемого материала и верхнего электрода из серебра толщиной 20 нм. Слои были нанесены в одном вакуумном цикле. Скорость осаждения пленок не превышала 1 нм/с.

Спектры поглощения измерялись спектрофотометром Cary 500 Scan UV-VIS-NIR (Varian Ltd), флуоресценции — спектрофлуориметром SFL-1211A (Solar TII). Температурная зависимость проводимости на воздухе и в вакууме 10^{-2} Па измерялась с помощью электрометра В7Э-42 (Белвар, Минск). При этом использовался метод циклической термодесорбции [6], который заключается в следующем. Проводимость многих органических соединений зависит от концентрации адсорбированного кислорода, которая в свою очередь уменьшается при нагревании образца. Нагревание образца в вакууме до фиксированной температуры задает в образце фиксированную концентрацию молекул кислорода. Охлаждение образца в вакууме от этой температуры позволяет измерить температурную зависимость проводимости при неизменной концентрации кислорода в образце. Последовательное нагревание образца до все более высоких температур и измерение температурных зависимостей проводимости при охлаждении от этих температур позволяет получить набор температурных зависимостей проводимости, соответствующих различным концентрациям адсорбированного кислорода в одном и том же образце. Проводимость G пленки ПАМAM зависит от температуры T как

$$G = G_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где E_a — энергия активации проводимости.

На рис. 2 представлены спектры поглощения и флуоресценции пленок (2, 4) и этанольных (10^{-6} mol/l) растворов (1, 3) соединения ПАМAM.

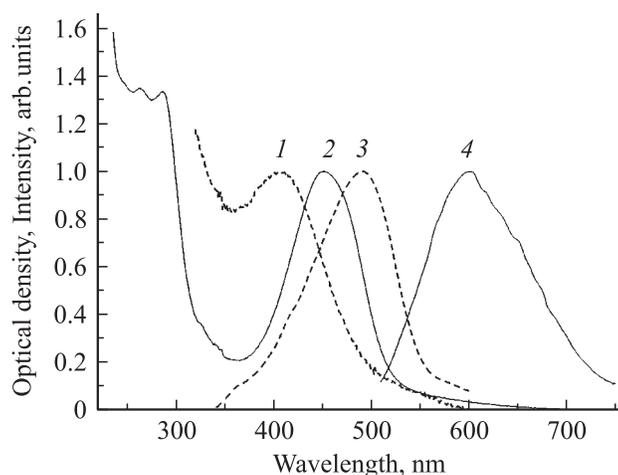


Рис. 2. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3, 4) пленок (2, 4) и этанольных (10^{-6} mol/l) растворов (1, 3) соединения ПАМAM.

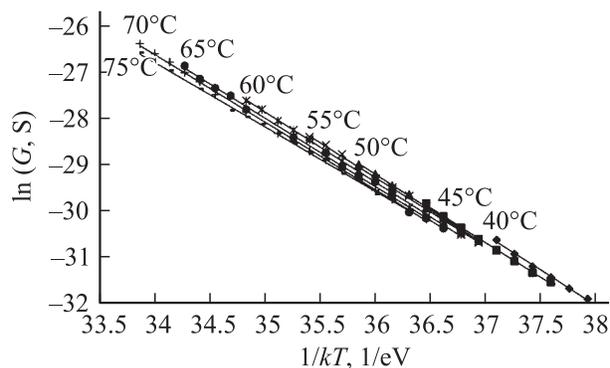


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости ПАМAM, измеренные на воздухе.

единений, спектры пленок и растворов принципиально не отличаются, что указывает на сохранение их индивидуальных свойств в твердой фазе. Излучающими хромофорами являются части нафталимида, люминесцирующие в сине-зеленой области спектра [7]. Нижнее возбужденное состояние у производных нафталимида является состоянием с переносом заряда. В твердой фазе специфические взаимодействия еще более резко проявляются, что видно по более широкому, чем в растворе, спектру флуоресценции и его сдвигу в длинноволновую сторону. Следует отметить, что в твердой фазе это соединение сохраняет достаточно высокую люминесцентную способность со спектром флуоресценции, перекрывающим широкую спектральную область.

Пользуясь спектрами поглощения и флуоресценции с учетом правила зеркальной симметрии, можно определить положение нижней незанятой молекулярной орбитали (ННМО), равное 2.4 eV. Барьер для инжекции, представляющий собой разность между работой выхода электрона и энергией ННМО, составляет для обоих электродов 2.1 eV. Отметим, что вследствие неоднородностей нанесения эта величина может колебаться в пределах 0.5 eV и более [8].

На рис. 3 приведены температурные зависимости проводимости ПАМAM, измеренные на воздухе описанным выше методом. Измеренный набор температурных зависимостей при постепенном увеличении температуры пленок ПАМAM от 40 до 75°C позволяет определить набор значений G_0 и E_a , соответствующих различным концентрациям адсорбированных молекул кислорода.

Основой для систематизации этих данных может служить связь между величинами E_a и G_0 , которая отражает компенсационный эффект (правило Мейера–Нелдела). Правило Мейера–Нелдела заключается в том, что логарифм предэкспоненциального множителя G_0 в зависимости (1) удельной проводимости G от температуры T линейно увеличивается с ростом энергии активации

$$\ln G_0 = A + BE_a, \quad (2)$$

где A и B — константы.

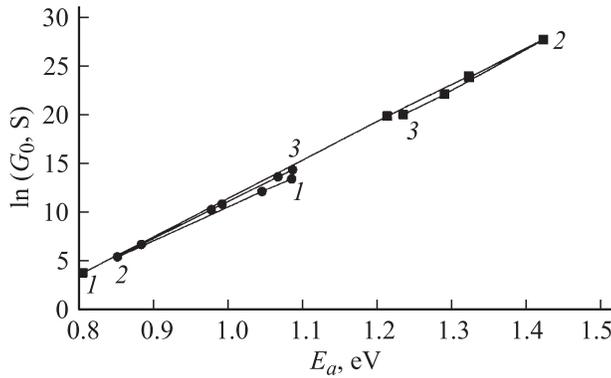


Рис. 4. Связь между энергией активации и предэкспоненциальным множителем в температурной зависимости проводимости для многослойной структуры на основе ПАМAM при измерениях в вакууме (кружки) и на воздухе (квадраты).

На рис. 4 приведена связь между энергией активации и предэкспоненциальным множителем в температурной зависимости проводимости для пленки ПАМAM, измеренной в вакууме и на воздухе.

Для зависимости, соответствующей измерениям в высоком вакууме, можно отметить два участка: участок 1–2, на котором происходит увеличение предэкспоненциального множителя при увеличении энергии активации, и участок 2–3, на котором происходит уменьшение предэкспоненциального множителя при уменьшении энергии активации. При этом точка 1 соответствует минимальной температуре 40°C, точка 2 — 65°C, точка 3 — 75°C (максимальная концентрация адсорбированного кислорода); испарение образца при температуре 75°C еще не происходило. На зависимости, соответствующей измерениям на воздухе, также можно выделить два участка: участок 1–2, на котором происходит уменьшение предэкспоненциального множителя при уменьшении энергии активации, и участок 2–3, на котором происходит увеличение предэкспоненциального множителя при увеличении энергии активации. При этом точка 1 соответствует минимальной температуре 40°C, точка 2 — 50°C, точка 3 — 75°C; испарение образца при температуре 75°C еще не происходило.

По полученным экспериментальным данным можно оценить радиус локализации электрона. Радиус локализации электронов для измерений на воздухе составляет 0.61 Å, для измерений в высоком вакууме — 1.13 Å. Величина радиуса локализации характеризует высоту потенциальных барьеров между локализованными состояниями, меньшие значения радиуса локализации свидетельствуют о более высоких потенциальных барьерах, разделяющих локализованные состояния, и соответственно о более глубоком залегании электронных энергетических уровней, обеспечивающих перенос. Для сравнения радиус локализации фталоцианина меди составляет 8.9 Å, для периленового пигмента — 1.2 Å.

Для интерпретации полученных результатов используем модель двухуровневого прыжкового переноса электронов [9], считая, что одна система уровней соответствует собственным состояниям электронов ПАМAM, а вторая — состояниям адсорбированного кислорода. Эти две системы уровней отличаются радиусами локализации электронов. Радиус локализации электронов, соответствующий собственным состояниям, обозначим a_1 , а радиус локализации электронов в примесных состояниях соответственно a_2 , причем $a_2 > a_1$.

Проводимости G_1 и G_2 , обусловленные каждой системой уровней, можно представить как

$$G_1 = (G_{03})_1 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_1 n_1^{1/3}} - \frac{E_{a1}}{kT}\right),$$

$$G_2 = (G_{03})_2 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_2 n_2^{1/3}} - \frac{E_{a2}}{kT}\right), \quad (3)$$

где G_{03} — постоянная, зависящая от радиуса локализации; $\alpha = 1.73$ — трехмерная перколяционная константа; n_1 и n_2 — концентрации центров локализации, соответствующие собственным и примесным состояниям; E_{a1} и E_{a2} — энергии активации собственной и примесной проводимости соответственно. Величины E_{a1} и E_{a2} определяются соотношениями

$$E_{a1} = \frac{1.61e^2 n_1^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad E_{a2} = \frac{1.61e^2 n_2^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad (4)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная, ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость.

Концентрации центров локализации электронов в собственных и примесных состояниях должны быть связаны между собой соотношением

$$n_1 + n_2 = n = \text{const}, \quad (5)$$

так как примесные уровни образуются за счет отщепления уровней от зоны, обеспечивающей электроперенос в материале без примесей. Тогда проводимость в материале, содержащем примеси, будет равна

$$G = G_1 + G_2. \quad (6)$$

При этом температурная зависимость проводимости будет описываться соотношением (1), а наблюдаемая экспериментально энергия активации проводимости, входящая в это соотношение, может быть вычислена как

$$E_a = -\frac{\partial(\ln G)}{\partial(1/kT)}, \quad (7)$$

что при использовании выражений (3)–(6) приводит к соотношению

$$E_a = \frac{E_{a1}G_1 + E_{a2}G_2}{G_1 + G_2}. \quad (8)$$

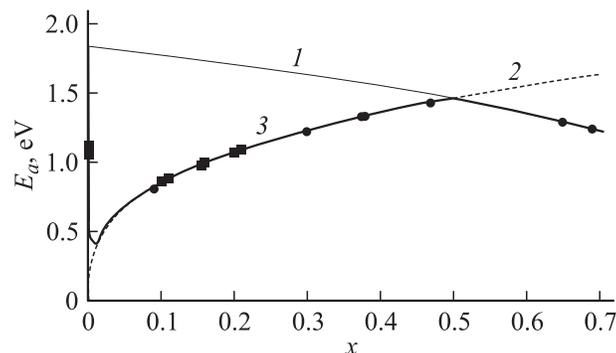


Рис. 5. Связь между энергией активации и относительной концентрацией адсорбированного кислорода. Кружки — измерения на воздухе, квадраты — измерения в высоком вакууме. Линии соответствуют расчетам по формулам (7), (8). 1 — рассчитана для собственной проводимости, 2 — для примесной проводимости по состояниям адсорбированного кислорода, 3 — для проводимости по совместной системе собственных и примесных состояний.

Величина предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости должна в этом случае вычисляться как

$$G_0 = G \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right). \quad (9)$$

Используя для интерпретации полученных результатов предложенную модель двухуровневого прыжкового переноса электронов, можно предположить, что наличие нескольких областей на зависимости, представленной на рис. 4, для измерений на воздухе и в высоком вакууме соответствует двум видам проводимости: проводимости по собственным и по примесным состояниям адсорбированного кислорода.

На рис. 5 сопоставляются экспериментальные и рассчитанные в рамках предложенной модели [9] данные для энергии активации в зависимости от относительной концентрации примеси $x = n_2/n_1$. Анализ этих данных показывает, что при малой относительной концентрации примеси ($x < 0.02$) перенос заряда происходит по совместной системе собственных и примесных состояний; при больших значениях x происходит переход к проводимости по примесным состояниям, затем при $x > 0.5$ начинают работать собственные состояния. Для пленки ПАМАМ имеются точки, которые попадают во все три области. Расчеты проведены с использованием значений $n_1 + n_2 = 9 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$, $a_1 = 0.09 \text{ нм}$, $a_2 = 0.1 \text{ нм}$, $\epsilon = 1$. Единичное значение диэлектрической проницаемости использовалось в связи с малыми значениями среднего расстояния между центрами локализации в органических красителях, что не позволяет пользоваться макроскопическими значениями параметров экранирования поля.

Соответствие расчетных и экспериментальных зависимостей позволяет сделать вывод о том, что электропроводность пленок ПАМАМ обусловлена прыжковым

переносом электронов. В зависимости от концентрации адсорбированного кислорода этот перенос может осуществляться либо по собственным состояниям, либо по состояниям адсорбированного кислорода.

Список литературы

- [1] А.В. Кухто. ЖПС **70**, 151 (2003).
- [2] T.D. Anthopoulos, J.P.J. Markham, E.B. Namdas, I.D.W. Samuel, S.-C. Lo, P.L. Burn. Appl. Phys. Lett. **82**, 4824 (2003).
- [3] K. Inoue. Prog. Polym. Sci. **25**, 453 (2000).
- [4] I. Grabchev, X. Qian, V. Bojinov, Y. Xiao, W. Zhang. Polymer **43**, 5731 (2002).
- [5] I. Grabchev, V. Bojinov, J.-M. Chovelon. Polymer **44**, 4421 (2003).
- [6] А.Е. Почтенный, Д.И. Сагайдак, Г.Г. Федорук, А.В. Мисевич. ФТТ **38**, 2592 (1996).
- [7] В.В. Грузинский, А.В. Кухто, Э.Э. Колесник, Г.Х. Шакаха, Р.А. Минакова. ЖПС **64**, 603 (1997).
- [8] A.V. Kukhta, E.E. Kolesnik, N.A. Shipitsa, A.L. Zharin. Abstracts of the 4th Int. Conf. on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena. Cheju, Korea (2003). P. 68.
- [9] А.Е. Почтенный, А.В. Мисевич. Письма в ЖТФ **29**, 56 (2003).