

Светочувствительные свойства и механизм фотогенерации носителей заряда в полимерных слоях, содержащих металлорганические комплексы

© Е.Л. Александрова*, М.Я. Гойхман, И.В. Подешво, 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

(Получена 14 декабря 2004 г. Принята к печати 28 декабря 2004 г.)

Синтезированы новые полиамидокислоты — форполимеры полибензоксазиномидов, содержащие в основной цепи звенья 2, 2-бихинолила. Показано, что эти полимеры образуют стабильные комплексы с солями переходных и редкоземельных металлов. Результаты фотофизических исследований подтверждают предположение о двухстадийном процессе образования свободных носителей заряда через состояние кулоновски связанной пары и участие в этом процессе металл-полимерных комплексов. Величина квантовых выходов фотогенерации составляет 0.007–0.05.

1. Введение

Полимерные металлорганические комплексы [1] — один из наиболее перспективных классов при создании сред для оптоэлектроники. Они характеризуются явно выраженными полупроводниковыми свойствами. Благодаря возможности получения тонких прозрачных слоев оптического качества они представляются перспективными материалами для получения регистрирующих сред. Наибольший интерес среди данного класса полимерных сред представляют органические комплексы ряда переходных металлов с различными лигандами [2–5]. Такие комплексы уже успешно используются в люминесцентных датчиках концентрации кислорода [5,6], электролюминесцентных устройствах [7,8] и фотовольтаических ячейках [9,10]. Наличие в них эффективного переноса заряда между атомом металла и органическим ароматическим лигандом позволяет надеяться на создание на их основе не только регистрирующих светочувствительных сред, но и фоторефрактивных сред для голографии [11], а эффективная люминесценция таких комплексов, спектральную область которой можно варьировать выбором атома металла [2–4,7,8], делает полимерные металлорганические комплексы несомненно перспективными для оптоэлектроники.

Цель данной работы — изучение светочувствительных свойств полимерных пленок, содержащих металлорганические комплексы, и механизма фотогенерации носителей заряда в них, а также выяснение роли атома металла в первичных фотофизических процессах.

2. Объекты и методы исследования

Исследования выполнены на полиамидокислотах (ПАК), содержащих в основной цепи бис-тримеллитимидодифенилоксидные и бихинолиловые (со-ПАК) или

только бихинолиловые (гомо-ПАК) звенья. На рис. 1 представлен синтез ПАК методом низкотемпературной поликонденсации. Величины m и n составляют: для получения со-ПАК $m : n = 80 : 20\%$, для гомо-ПАК — $n = 100\%$.

В двугорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, помещали 0.002 моля метилен-бис-антраниловой кислоты и 6.5 мл N-метилпирролидона, перемешивали до полного растворения кислоты, после чего охлаждали раствор до -15°C . В охлажденный раствор добавляли 0.0004 моля дихлорангидрида 2, 2'-бихинолил-4, 4'-дикарбоновой кислоты и 0.0016 моля дихлорангидрида N,N'-дифенилоксид-бис-(тримеллитимидо)кислоты. Суспензию перемешивали при -15°C в течение 50 мин, после чего вне охлаждающей бани добавляли 0.05 мл окиси пропилена и перемешивали при комнатной температуре в течение 4–5 ч. Из полученного раствора полимера на стеклянных подложках отливали пленки, которые подвергали сушке при температуре 100°C до постоянной массы. Толщина пленок составляла 1–3 мк.

Синтез металл-полимерных комплексов бихинолилсодержащей (БХ) со-ПАК с медью (ПАК- Cu^+), тербием (ПАК- Tb^{3+}) и лантаном (ПАК- La^{3+}) проводили на стадии форполимеров. На рис. 2 представлена структура комплекса этого полимера с хлоридом одновалентной меди.

Полученные комплексы хорошо растворимы в N-метилпирролидоне (до 15%), в то время как продукты их циклизации нерастворимы в органических растворителях. Как отмечалось выше, комплекс образуется при комнатной температуре при смешении растворов со-ПАК и CuCl (а также TbCl_3 , LaCl_3) в N-метилпирролидоне (N-МП).

Для создания комплексов гомо-ПАК с рутением (ПАК- Ru^{2+}) был применен так называемый метод молекулярной сборки. В рамках этого метода на первой стадии был синтезирован низкомолекулярный комплекс

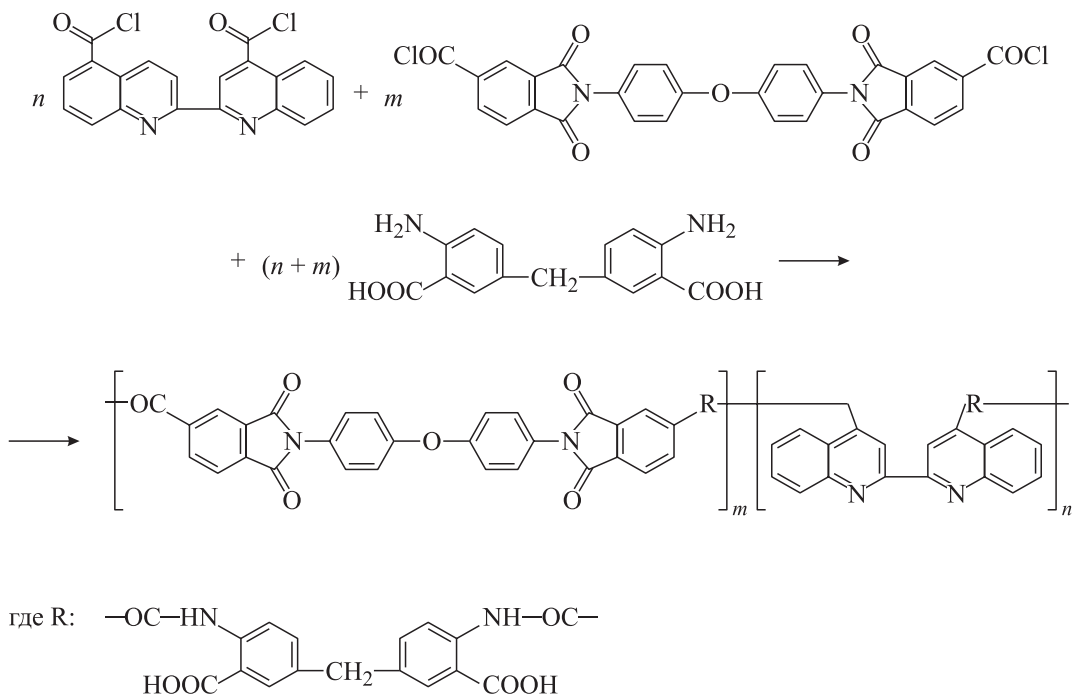


Рис. 1. Синтез полиамидокислот (ПАК).

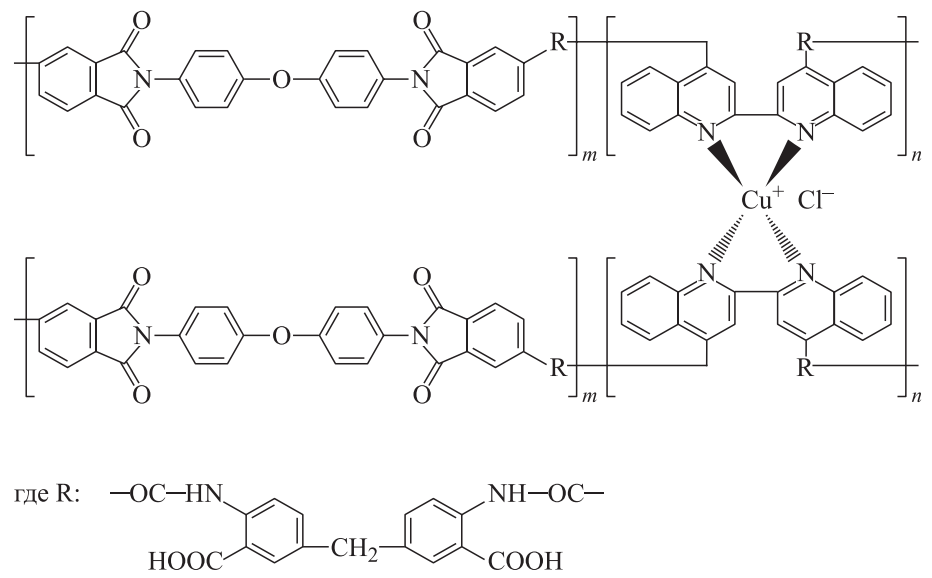
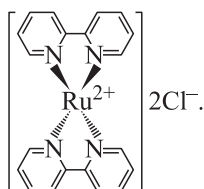
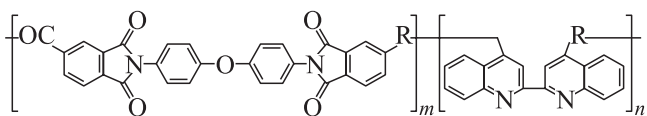


Рис. 2. Структура комплекса полимера со-ПАК с хлоридом одновалентной меди.

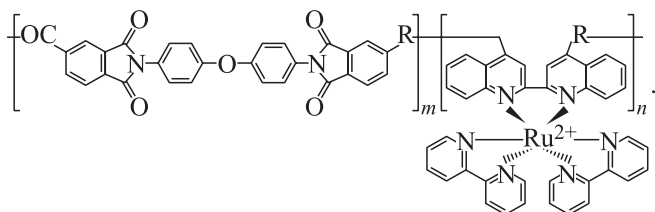
$[\text{Ru}(\text{bPy})_2]\text{Cl}_2$ следующей структуры:



После этого проводили синтез комплекса ПАК- Ru^{2+} взаимодействием указанного низкомолекулярного комплекса и гомо-ПАК



при 190°C в N-МП. Полученный металл-полимерный комплекс имел следующую структуру:



Пленки, содержащие фуллерен, готовили смешением растворов соответствующего полимера и фуллерена ($\text{C}_{60}:\text{C}_{70} = 87:13$) в N-МП. Концентрация фуллерена по отношению к полимеру составляла 1 мол%.

Измерения светочувствительности и квантового выхода фотогенерации носителей заряда η выполняли в электрофотографическом (ЭФ) режиме по методике [12] в области спектра 400–800 нм при напряженности поля $E = (0.1-1.0)E_0$, где E_0 — предельная напряженность электрического поля для данного материала. По полевым зависимостям $\eta(E)$ по модели Онзагера находили квантовый выход образования связанных пар η_0 и радиус термализации r_T . Коэффициент поглощения α измеряли на спектрофотометре Perkin Elmer. Светочувствительность $S_{0,1}$ определяли по критерию спада поверхностного потенциала слоя V на 10% от начальной величины ($\Delta V/V = 0.1$) как при освещении монохроматическим светом, так и при освещении галогеновой лампой КГМ-300 (интегральная $S_{0,1}$).

3. Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения $\alpha(\lambda)$ и светочувствительности $S_{0,1}(\lambda)$ пленок, содержащих полимерные комплексы различных металлов, и исходных полимеров приведены на рис. 3, *a, b*.

Из них видно, что формирование комплекса с металлом (Me) сопровождается появлением новой полосы поглощения (кривые 1–4 на рис. 3, *a*), отсутствующей

в спектрах исходных полимеров (кривые 5 и 6 соответственно). Положение максимума полосы поглощения комплексов (рис. 3, *a*) зависит от валентности металла, причем энергия, соответствующая этому максимуму,

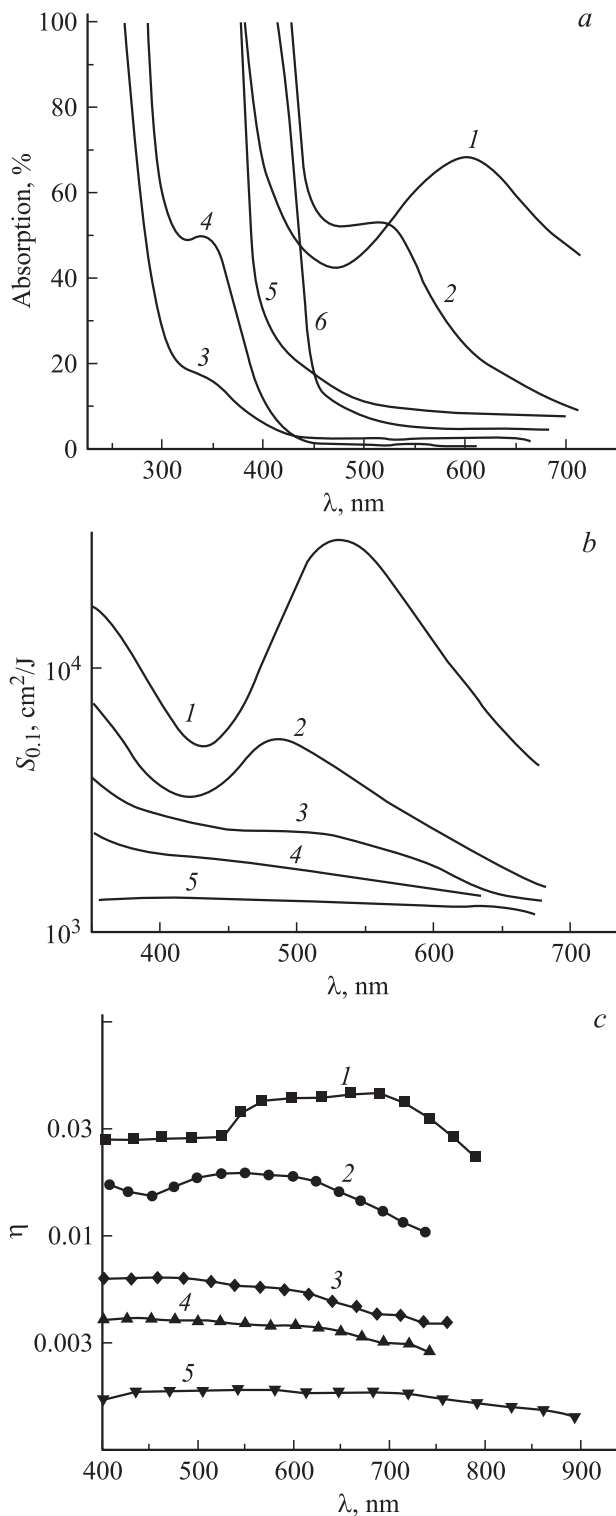


Рис. 3. Спектры поглощения (*a*), светочувствительности (*b*) и квантового выхода фотогенерации (*c*). 1 — ПАК- Cu^+ , 2 — ПАК- Ru^{2+} , 3 — ПАК- Tb^{3+} , 4 — ПАК- La^{3+} , 5 — ПАК, 6 — гомо-ПАК.

убывает по мере снижения валентности металла, что коррелирует с обнаруженным ранее [13] эффектом смещения максимума полосы поглощения в длинноволновую область при переходе от Me^+ к Me^{+2} , а также с уменьшением потенциала ионизации атома металла, что свидетельствует о переносе электрона с атома металла на лиганд.

Из спектров светочувствительности (рис. 3, *b*) и квантового выхода фотогенерации (рис. 3, *c*) видно, что наиболее светочувствительными являются комплексы одновалентной меди (кривые 1). Изучение спектров квантового выхода указанных комплексов показывает, что он снижается в области спектра 400–500 нм, соответствующей собственной чувствительности сополимера, а затем снова возрастает в 1.5–2 раза в полосе поглощения комплекса (550–700 нм) (рис. 3, *c*, кривая 1).

Квантовый выход носителей заряда для комплекса ПАК- Cu^+ постоянен в полосе поглощения и составляет 0.03 для металл-полимерного комплекса и 0.045 для образцов с добавкой сенсибилизатора — фуллерена. Радиус термализации r_T , определенный из полевых зависимостей квантового выхода $\eta(E)$, составляет 2.2–2.5 нм для исследованных комплексов, а квантовый выход образования связанных пар для наиболее светочувствительного комплекса с медью $\eta_0 = 0.08$, а для наименее светочувствительного комплекса с лантаном $\eta_0 = 0.005$. Для комплексов на основе рутения квантовый выход фотогенерации носителей заряда η составляет 0.025. Для металл-полимерных комплексов с добавкой фуллерена величина η в 1.5 раза выше, чем для комплексов без фуллерена.

Сравнение спектров люминесценции комплексов, измеренных ранее [14,15] при возбуждении светом азотного лазера (с длиной волны 337 нм и длительностью импульса 6–8 нс в течение времени послесвечения 1 мкс после импульса возбуждения, при температуре $T = 300^\circ K$) (рис. 4, *a*, кривые 1–3) со спектрами исходной со-ПАК (рис. 4, *a* кривая 4) показывает, что максимумы этих полос совпадают. Это свидетельствует о том, что энергия фотовозбуждения не передается с поглотившей фотон молекулы полимера на металлорганический комплекс. При возбуждении более длинноволновым излучением в спектрах для комплексов меди и рутения появляются полосы соответственно при 605 и 615 нм (рис. 4, *b*, кривые 1 и 3). Введение в пленку, содержащую металлорганический комплекс, сильного акцептора — фуллерена приводит к гашению полосы поглощения комплекса металла (рис. 4, *b*, кривая 5).

Спектры светочувствительности комплексов (рис. 3, *b*) повторяют спектры поглощения (рис. 3, *a*). Светочувствительность пленок комплекса Cu^+ составляет $3 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{Дж}$, квантовый выход $\eta \approx 0.03$ –0.05. Для комплекса Ru^{2+} светочувствительность $S_{0.1}$ находится на уровне $8 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{Дж}$ в области спектра 400–550 нм и квантовый выход $\eta \approx 0.02 \pm 0.01$, а для тербия и лантана $\eta \approx 0.004$ –0.007. Светочувствительность металл-полимерных комплексов на основе тербия и

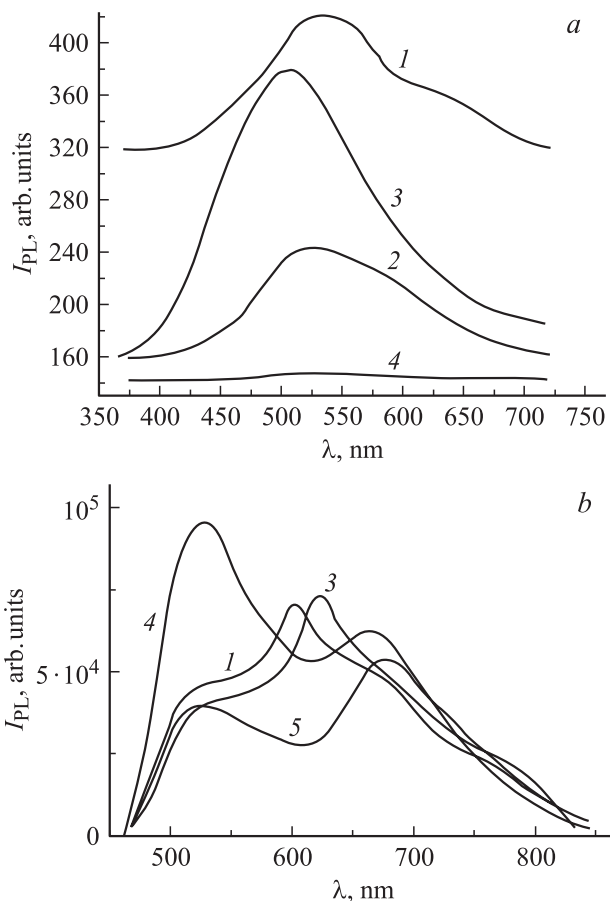


Рис. 4. Спектры люминесценции при возбуждении светом в областях 337 нм (*a*) и 585 нм (*b*). 1 — ПАК- Cu^+ , 2 — ПАК- Tb^{3+} , 3 — ПАК- Ru^{2+} , 4 — ПАК, 5 — ПАК- Cu^+ + фуллерен

лантана находится на уровне светочувствительности ПАК ($S_{0.1} \lesssim 2 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{Дж}$), что почти на порядок ниже, чем для комплекса Cu^+ . Квантовый выход этих комплексов сравним с величиной η для ПАК, равной 0.01 ± 0.003 .

Квантовый выход образования связанных пар также максимален для медного комплекса. Он равен $\eta_0 = 0.08 \pm 0.03$ и постоянен в полосе поглощения. С учетом концентрации комплекса металла C_C , образованного БХ звеньями соседних цепей, когда одна молекула комплекса приходится, как видно из рис. 2, примерно на 10 элементарных звеньев сополимера (т.е. $C_C = 0.1$), квантовый выход фотогенерации в комплексе ПАК- Me (вероятность образования свободных носителей заряда одной молекулой комплекса) составляет 0.3 для медного комплекса. Радиус термализации, определенный из полевых зависимостей квантового выхода $\eta(E)$, составляет 2.5 ± 0.3 нм.

Изменение спектров поглощения и резкое снижение светочувствительности полимера при его циклизации доказывает, что определяющую роль в первичных фо-

тофизических процессах играют сами полимерные цепи, содержащие фотоактивные азотсодержащие группы бихинолила и бипиридила и карбоксильные группы, а роль металла проявляется только в области поглощения металлорганического комплекса.

Механизм фотогенерации, по-видимому, сводится к типичному для органических полупроводников, в том числе и полиимидов [16–19], онзагеровскому механизму как в области поглощения азотсодержащих фотоактивных групп (ей соответствует длинноволновая полоса люминесценции в области 510–530 нм, незначительно смещающаяся в зависимости от природы металла, рис. 4, *a*, кривые 1–3), так и в области поглощения комплекса, перенос заряда в котором приводит к образованию связанной пары. В области поглощения ПАК (400–500 нм) радиус термализации составляет ~ 2 нм — типичный размер для полиимидов [16–19]; в области поглощения комплекса с медью — 3.0–3.5 нм. Сравнение радиусов термализации показывает, что они возрастают и возрастание, очевидно, обусловлено увеличением размера поглощающего центра, что подтверждает наше предположение об определяющем влиянии комплексообразования на процессы генерации носителей заряда.

В пределах этого же фрагмента полимерной цепи, содержащей металлорганический комплекс, происходит и потеря избыточной энергии фотона (термализация кулоновски связанного носителя заряда). Дальнейшее разделение зарядов осуществляется в результате термальной диссоциации во внешнем электрическом поле. Носители становятся свободными на расстояниях порядка 15 нм.

4. Заключение

Таким образом, показано, что использование полимерных слоев, содержащих металлорганические комплексы, позволяет надеяться на создание на их основе и светочувствительных материалов, и электролюминесцентных устройств.

Авторы выражают благодарность А.Б. Певцову и М.Е. Компану за помощь при проведении спектральных люминесцентных исследований.

Список литературы

- [1] М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайус. *Полиимиды — класс термостойких полимеров* (Л., Наука, 1983).
- [2] F.N. Castellano, T.A. Heimer, G.J. Meyer. *Chem. Mater.*, **6**, 1041 (1994).
- [3] K. Matsui, F. Momose. *Chem. Mater.*, **9**, 2588 (1997).
- [4] F. Momose, K. Maedo, K. Matsui. *J. Non-Cryst. Sol.*, **244**, 74 (1999).
- [5] В.И. Земский, А.В. Вересов, Л.Ю. Колесников. *Письма ЖТФ*, **20** (9), 74 (1994).
- [6] M. Ahmat, N. Mohammad, J. Abdullah. *J. Non-Cryst. Sol.*, **290**, 86 (2001).
- [7] B. Wang, M.R. Vasilevski. *J. Amer. Chem. Soc.*, **119**, 12 (1996).
- [8] J.K. Mwaura, M.K. Mathai, C. Chen et al. *J. Macromol. Sci.*, **A40** (12), 1253 (2003).
- [9] S.C. Yu, X. Gong, W.K. Chan. *Macromolecules*, **31**, 5639 (1998).
- [10] R. Mozarkal, Y.G. Kim, J. Kumar. *J. Macromol. Sci.*, **A40** (12), 1317 (2003).
- [11] Z. Peng, A.R. Charavi, L. Yu. *Appl. Phys. Lett.*, **69** (26), 4002 (1996).
- [12] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *Опт. и спектр.*, **64**, 5, 1047 (1988).
- [13] Y. Mori, K. Maeda. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 1969 (1997).
- [14] Е.Л. Александрова, М.Я. Гойхман, В.В. Кудрявцев и др. *Оптич. журн.*, **68** (11), 67 (2001); *ФТП*, **37** (7), 846 (2003).
- [15] Э.А. Лебедев, М.Я. Гойхман, М.Е. Компан, В.Х. Кудоярова, И.В. Подешво, Е.И. Теруков, В.В. Кудрявцев. *ФТП*, **37** (7), 844 (2003).
- [16] R.D. Gillard, R.E. Hill. *J. Chem. Soc.*, **11**, 1217 (1974).
- [17] Б.В. Котов, В.И. Берендяев, Б.М. Румянцев и др. *ВМС*, **39A** (4), 720 (1997).
- [18] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *Оптич. журн.*, **67** (3), 43 (2000).
- [19] Е.Л. Александрова, Г.Е. Носова, Е.А. Соловская и др. *ФТП*, **38** (6), 678 (2004).

Редактор Т.А. Полянская

Light-sensitive properties and a photogeneration mechanism of charge carriers in polymer layers containing metal binders

E.L. Alexandrova*, M.Ya. Goyhman, I.V. Podeshvo, V.V. Kudryavtsev

The Institute for High-Molecular Compounds,
Russian Academy of Sciences,
199004 St. Petersburg, Russia
* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia