

# Собственная люминесценция Tb в металл-полимерных комплексах полиамидокислот

© Э.А. Лебедев<sup>¶</sup>, М.Я. Гойхман\*, Д.М. Жигунов<sup>+</sup>, И.В. Подешво\*, С.Е. Никитин,  
П.А. Форш<sup>+</sup>, В.В. Кудрявцев\*, А.В. Якиманский\*

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

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

<sup>+</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
(физический факультет),  
119992 Москва, Россия

(Получена 27 сентября 2007 г. Принята к печати 17 октября 2007 г.)

Изучалась фотолюминесценция и электрические свойства комплексов полиамидокислот различной химической структуры с лантаноидами. Наблюдалось появление в спектре характерных полос излучения тербия. Установлено, что для появления собственного излучения ион лантаноида в комплексе должен быть окружен атомами кислорода. Исследование вольт-амперных характеристик и температурной зависимости проводимости комплексов проводилось на слоях толщиной от 0.1 до 20 мкм. Энергия активации температурной зависимости проводимости составляет 1.4 эВ. Наблюдалось значительное отклонение вольт-амперных характеристик от линейности, связанное с инжекцией носителей заряда на слоях толщиной 0.1 мкм.

PACS: 78.66Qn, 78.55Qr, 72.80Ng, 71.55Jv

## 1. Введение

В последнее время органические полимеры находят все более широкое применение. Они являются перспективными исходными материалами для создания таких приборов для оптоэлектроники, как полевые транзисторы, усилители света и электролюминесцентные диоды [1,2].

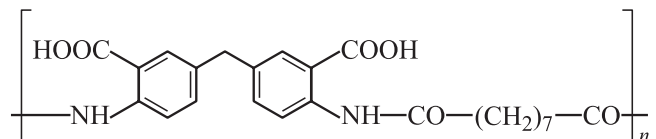
Полиамидокислоты (РАА) и их металл-полимерные комплексы с редкоземельными элементами (РАА-Ln), где Ln — элемент семейства лантаноидов, привлекают к себе внимание своей термостойкостью, фотолюминесценцией и электрическими свойствами [3]. В них была обнаружена фотолюминесценция, сравнимая по интенсивности и спектральному распределению с фотолюминесценцией в полимере с сопряженными связями полифенилвинилена (PPV), на котором наблюдается эффективная электролюминесценция [1,3,4]. Однако собственных полос излучения, характерных для лантаноидов, при введении их в РАА мы не наблюдали.

В связи с этим нами было проведено исследование фотолюминесценции и электрических свойств комплексов полиамидокислоты с лантаноидами, дающими узкие полосы люминесценции, лежащие в широком диапазоне длин волн от видимого до инфракрасного излучения. В качестве редкоземельного элемента был выбран Tb,

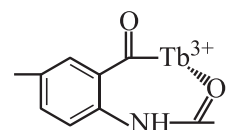
который вводился в РАА, отличающиеся своей структурной формулой.

## 2. Образцы

Комплексы полиамидокислоты, которую условно можно назвать РАА-10, с лантаноидами были получены при введении в ее состав  $\text{LnCl}_3$ . Полиамидокислота РАА-10 имеет структурную формулу



Ион лантаноида в комплексе с РАА-10 связан с тремя группами вида

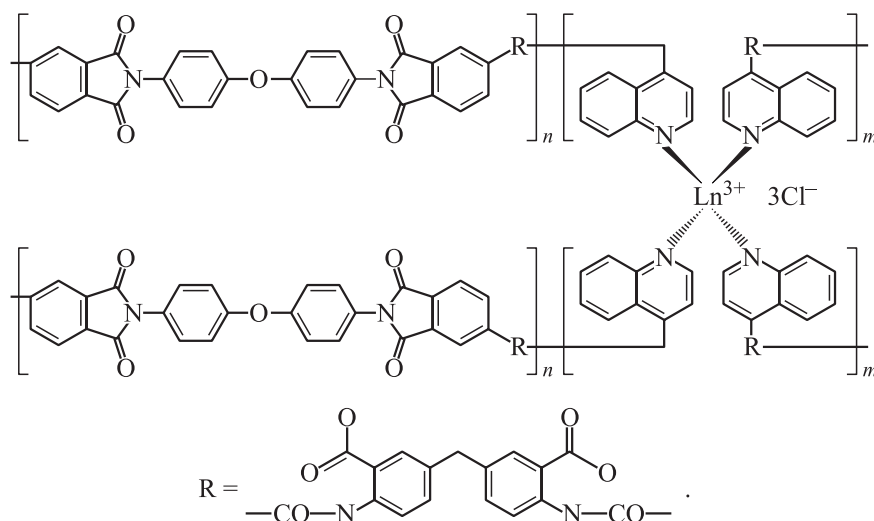


Ион лантаноида в комплексе РАА-10 окружен шестью атомами кислорода.

Общую структурную формулу комплекса, который условно назван РАА-4, полученного при введении  $\text{LnCl}_3$  в полиамидную кислоту РАА-4, существенно отличающуюся своей структурной формулой от РАА-10, можно

<sup>¶</sup> E-mail: Elebedev.ivom@mail.ioffe.ru

представить в виде



В РАК-4 ион лантаноида окружен четырьмя атомами азота. Полимеры РАА и комплексы на ее основе — полиамидоокислоты с имидными и бихинолиловыми звеньями в основной цепи — представляют собой растворимые, гидролитически стабильные материалы, способные к образованию пленок. Эти пленки обладают хорошими деформационно-прочностными свойствами и термостойкостью до 180°C. Наличие в основной цепи бихинолиловых звеньев позволяет данным полимерам образовывать стабильные растворимые комплексы с редкоземельными металлами.

При нагревании от 180 до 250°C в полимерах начинается процесс циклизации и они превращаются в прочные нехрупкие полибензоксазинимиды (в случае РАК-4) или полибензоксазины (в случае РАК-10) [5].

Из полученного раствора полимера отливались пленки на стеклянных подложках, которые подвергались сушке при температуре 100°C. Толщина пленок для исследований составляла 0.1–20 мкм.

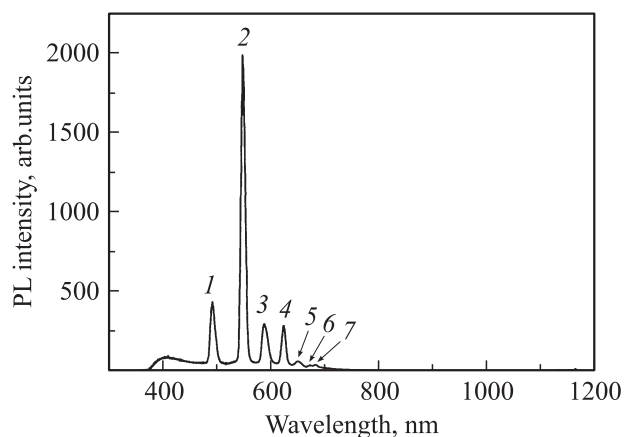
### 3. Фотолюминесценция исследованных структур

Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась излучением N<sub>2</sub>-лазера (энергия квантов  $h\nu = 3.7$  эВ, длительность импульса  $\tau = 10$  нс, энергия в импульсе  $E \leq 1$  мкДж, частота следования импульсов  $\nu = 10$  Гц). Сигнал ФЛ с помощью системы линз фокусировался на входной щели спектрографа MS3504-I фирмы SOLAR и детектировался с помощью цифровой камеры HS101H с ПЗС-матрицей фирмы Hamamatsu (диапазон чувствительности 200–1100 нм). Полученные спектры корректировались на спектральный отклик системы.

Спектр люминесценции для РАК-10 с Tb приведен на рис. 1. Он имеет сложную структуру и состоит из широкой полосы с максимумом около 407 нм, на которую наложены узкие полосы излучения в диапазоне

длин волн от 470 до 700 нм. Подобные узкие полосы наблюдались на ряде органических полимеров и неорганических материалов, содержащих тербий [6,7], и являются типичными для собственной люминесценции ионов тербия. Они соответствуют излучательным переходам  $^5D_4 - ^7F_{0-6}$ , причем в отличие от ряда других работ нами зафиксированы все 7 линий. Наиболее интенсивной из них является полоса 2, что совпадает с результатами, представленными в работе [7].

При исследовании фотолюминесценции полимерных комплексов было выявлено несколько условий, выполнение которых необходимо для обеспечения собственной люминесценции лантаноидов. Известно, что не прямое возбуждение металлического атома, а фотовозбуждение электронов в лигандах приводит к наблюдению атомных линий лантаноидов [8,9]. Люминесценция лантаноидов в полимерных комплексах связывается с возбуждением



**Рис. 1.** Спектральное распределение интенсивности фотолюминесценции в металл-полимерном комплексе полиамидоокислоты с Tb. Спектральные линии соответствуют излучательным переходам Tb: 1 —  $^5D_4 - ^7F_6$ , 2 —  $^5D_4 - ^7F_5$ , 3 —  $^5D_4 - ^7F_4$ , 4 —  $^5D_4 - ^7F_3$ , 5 —  $^5D_4 - ^7F_2$ , 6 —  $^5D_4 - ^7F_1$ , 7 —  $^5D_4 - ^7F_0$ .

электронов путем передачи им энергии от триплетного уровня лигандов и последующего перехода электронов на более низкие разрешенные состояния. В этом случае лиганд является антенной, передающей энергию возбуждения лантаноиду. Для получения собственного излучения лантаноидов в металл-полимерных комплексах должна иметь место высокая эффективность передачи энергии от лиганда к лантаноиду, которая определяется расстоянием между центром лиганда и лантаноидом, а также соотношением энергий триплетного и люминесцентного состояний лантаноида [10,11].

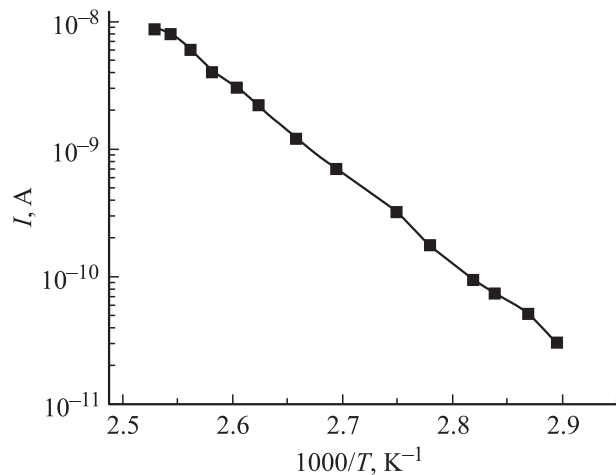
Необходимым условием наблюдения собственного излучения, кроме перечисленных выше, является создание окружения атома лантаноида, при котором становятся возможным переходы с участием состояний  $4f$ .

Так, при добавлении  $TdCl_3$  в РАА-4 было обнаружено значительное увеличение интенсивности собственного излучения РАА, которое при длине волны света, соответствующей максимуму излучения, достигало 40%. По-видимому, увеличение интенсивности излучения в этом случае можно объяснить эффектом введения тяжелого атома, который, как предполагается, связан с влиянием атома металла на спин-орбитальное взаимодействие в лиганде [12–14]. Собственной люминесценции тербия при этом обнаружено не было.

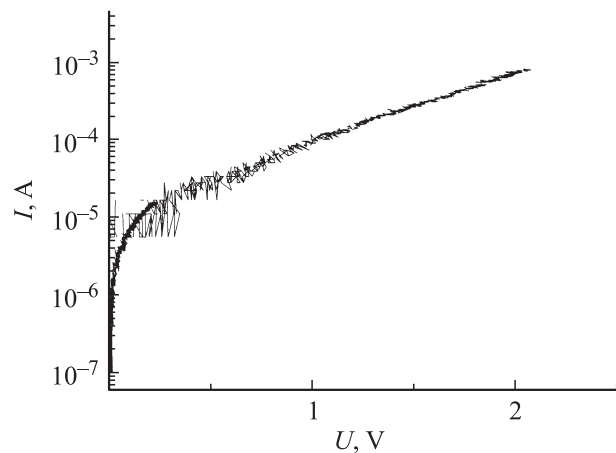
В РАК-4 ион лантаноида окружен атомами азота, в РАК-10 в окружение его входит шесть атомов кислорода. Сравнение результатов исследования показывает, что для наблюдения собственного излучения ион лантаноида в полиамидокислотах должен быть окружен оболочкой, состоящей из атомов кислорода. Необходимость окружения иона лантаноида атомами кислорода ранее отмечалась как при исследовании органических, так и неорганических материалов. Так, собственная люминесценция ионов лантаноидов наблюдалась в трифенилене, где они окружены оболочкой, состоящей из 8 атомов кислорода [9], в аморфном кремнии интенсивность их люминесценции связана с концентрацией растворенного кислорода [15].

#### 4. Электрические свойства

При изучении электрических свойств проводилось исследование температурной зависимости проводимости слоев РАА- $Tb^{3+}$  толщиной 20 мкм. В качестве материала электродов использовался коллоидный графит. Величина темновой проводимости в РАА- $Tb^{3+}$  мала и при комнатной температуре составляла менее  $10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Как видно на рис. 2, энергия активации проводимости в довольно широком интервале температур от 300 до 400 К является величиной постоянной и равна примерно 1.4 эВ. Особенностью температурной зависимости проводимости как для РАА, так и ее комплексов является гистерезис, который проявляется в разном поведении проводимости при увеличении и понижении температуры. Чтобы избежать



**Рис. 2.** Температурная зависимость тока в слоях металл-полимерного комплекса полиамидокислоты с Tb; площадь электродов  $0.0425 \text{ см}^2$ , приложенное напряжение 9.2 В.



**Рис. 3.** Вольт-амперная характеристика пленки толщиной 0.1 мкм металл-полимерного комплекса полиамидокислоты с Tb.

гистерезиса, определение энергии активации температурной зависимости тока проводилось при повторном цикле нагревание–охлаждение. При повторном цикле температурные зависимости не отличаются между собой и близки к зависимости, полученной при уменьшении температуры в первом цикле [16].

На слоях толщиной около 0.1 мкм проводились измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) при импульсном напряжении. Импульсы напряжения подавались на образец и последовательно с ним соединенное сопротивление нагрузки. Величина тока определялась с помощью двухлучевого цифрового осциллографа PCS-500 по напряжению на нагрузке, а напряжение на образце — как разность поданного напряжения и напряжения на нагрузке. Длительность импульсов составляла около 1 мс. На тонких слоях одним из электродов служил слой ИТО, в качестве материала второго элект-

трода использовался алюминий или графит. На слоях комплексов толщиной порядка 0.1 мкм, как видно на рис. 3, наблюдается нелинейная ВАХ, которая может быть представлена экспоненциальной зависимостью тока от напряжения. Причина нелинейности ВАХ в тонких слоях полимеров может быть связана с наличием токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ). В случае ТОПЗ экспоненциальная зависимость наблюдается в полупроводниках при наличии захвата носителей заряда на локализованные состояния, распределенные равномерно по энергии [17].

## 5. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что в комплексах полиаминокислоты может проявляться собственная люминесценция лантаноидов. Установлено, что для появления собственного излучения ион лантаноида в комплексе должен быть окружен атомами кислорода. Люминесцентные и электрические свойства полиаминокислоты и ее комплексов в сочетании с высокой термоустойчивостью позволяют считать их перспективными электролюминесцентными материалами.

Работа выполнялась при поддержке Санкт-Петербургского научного центра РАН и программы РАН „Полифункциональные материалы для молекулярной электроники“.

## Список литературы

- [1] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.H. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes. *Nature*, **347**, 539 (1990).
- [2] L.H. Slooff, A. Polman, M.P. Oude Wolbers, F.C.J.M. van Veggel, D.N. Reinhoudt, J.W. Hofstraat. *J. Appl. Phys.*, **83**, 497 (1997).
- [3] Э.А. Лебедев, М.Я. Гойхман, М.Е. Компон, В.Х. Кудоярова, И.В. Подешво, Е.И. Теруков, В.В. Кудрявцев. *ФТП*, **37** (7), 844 (2003).
- [4] E. Lebedev, Th. Dittrich, V. Petrova-Koch, S. Karg, W. Brutting. *Appl. Phys. Lett.*, **71** (18), 2686 (1997).
- [5] И.В. Подешво, М.Я. Гойхман, Е.Л. Александрова, И.В. Гофман, В.В. Кудрявцев. *Тез. 10-й Межд. конф. „Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений“* (2001) p. 96.
- [6] S.L. Klink, G.A. Hebbink, L. Grave, F.G.A. Peters, F.C.J.M. van Veggel, D.N. Reinhoudt, J.W. Hofstraat. *Eur. J. Org. Chem.*, **10**, 1923 (2000).
- [7] Н.В. Васильева, В.В. Рандошкин и др. *ФТТ*, **49** (3), 460 (2007).
- [8] S.I. Weissman. *J. Chem. Phys.*, **10**, 214 (1942).
- [9] S. Klink, G.A. Hebbink, L. Grave, F.C.J.M. van Veggel, D.N. Reinhoudt. *J. Appl. Phys.*, **86** (3), 1181 (1999).
- [10] F.J. Steemers, W. Verboom, D.N. Reinhoudt, E.B. van der Tol, J.W. Verhoeven. *J. Amer. Chem. Soc.*, **117**, 9408 (1995).
- [11] S. Sato, M. Wada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 1955 (1970).
- [12] S. Tobita, M. Arakawa, I. Tanaka. *J. Phys. Chem.*, **88**, 2697 (1984).

- [13] S. Tobita, M. Arakawa, I. Tanaka. *J. Phys. Chem.*, **89**, 5649 (1985).
- [14] S.L. Klink, L. Grave, D.N. Reinhoudt, F.C.J.M. van Veggel, M.H.V. Werts, F.A.J. Geurts. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5457 (2000).
- [15] Ю.К. Ундалов, Е.И. Теруков, О.Б. Гусев, В.Х. Кудоярова. *ФТП*, **37** (7), 853 (2003).
- [16] Э.А. Лебедев, М.Я. Гойхман, Д.М. Жигунов, И.В. Подешво, В.В. Кудрявцев, В.Ю. Тимошенко. *ФТП*, **39** (11), 1380 (2005).
- [17] I.L. Hartke. *Phys. Rev.*, **125**, 1177 (1962).

Редактор Т.А. Полянская

## Inherent luminescence of Tb in metal-polymer complexes of polyamic acid

*E.A. Lebedev, M.Ja. Goikhman\*, D.M. Zhigunov<sup>+</sup>, I.V. Podeshvo\*, S.E. Nikitin, P.A. Forsh<sup>+</sup>, V.V. Kudryavtsev\*, A.V. Jakimanski\**

loffe Physico-Technical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

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

<sup>+</sup> Faculty of Physics,

M.V. Lomonosov Moscow State University,  
119992 Moscow, Russia

**Abstract** The photoluminescence of polyamic acid lanthanide complexes has been studied. The metal-polymer complexes show characteristic bands of terbium photoluminescence. It is established to provide intrinsic emission lanthanide ion should be surrounded by the oxygen atoms. The temperature dependences of conductivity and  $I-V$  characteristics for layers from 20 to 0.1  $\mu\text{m}$  thick have been studied. The conductivity activation energy of 1.4 eV was determined. A significant deviation of the  $I-V$  characteristics from linearity caused by injection current was observed for layers 0.1  $\mu\text{m}$  thick.