

Структурные закономерности механизма фотогенерации свободных носителей заряда в рядах элементосодержащих полидисалицилиденазаметинов

© Е.Л. Александрова, А.Г. Иванов*,[†], Н.М. Геллер*,^{††}, 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 23 сентября 2009 г. Принята к печати 29 сентября 2009 г.)

Исследованы фотофизические свойства новых политетра- и полидисалицилиденазаметинов (ПСАМ), содержащих в цепи атомы Si, Ge и Sn или атомы переходных металлов, а также некоторых других двухвалентных металлов. На основании данных ультрафиолетовых и инфракрасных спектров установлено, что в полимерах реализуется нековалентное трансаннулярное донорно-акцепторное взаимодействие $N \rightarrow M$ (M — полуметалл или металл), приводящее к образованию в полимерной цепи 6-членных циклов. В результате возникают в ПСАМ полисопряжения по „неклассическому“ механизму. Благодаря множественным донорно-акцепторным взаимодействиям неподеленных электронных пар азометиновых групп с вакантными d -орбиталями в металлах полимеры обладают электропроводящими, светочувствительными и фотопроводящими свойствами. Фоточувствительность и квантовый выход фотогенерации свободных носителей заряда для ПСАМ близки к величинам, характерным для классических проводящих полимеров. Показано, что свойства ПСАМ определяются структурой азометинового фрагмента и акцепторными свойствами металла. Предложен механизм фотогенерации свободных носителей заряда.

1. Введение

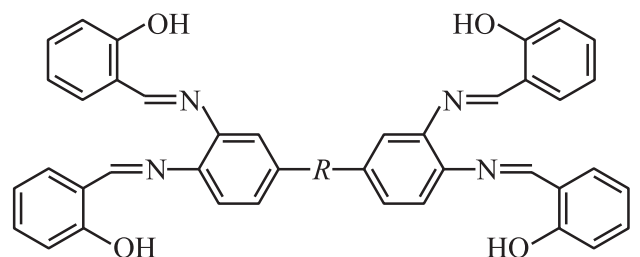
Ранее нами были изучены светочувствительные свойства полидисалицилиденазаметинов (ПСАМ), содержащих в цепи атомы кремния, а также атомы переходных металлов [1,2]. Было показано, что такие полимеры являются светочувствительными, т.е. они способны фотоактивно поглощать кванты света и эффективно инициировать образование свободных носителей заряда с высоким квантовым выходом фотогенерации η . Кроме того, было установлено, что полидисалицилиденазаметины, несмотря на наличие в их цепи группировок $-O-металл-O-$, которые должны прерывать цепь сопряжения, обладают фотополупроводниковыми свойствами.

В данной работе мы обобщаем полученные ранее результаты, а также приводим данные по изучению новых полимерных структур, содержащих в цепи, кроме атомов кремния и переходных металлов, атомы германия и олова. На основании полученных данных для изученных полидисалицилиденазаметинов детализирован предложенный ранее нами механизм фотогенерации свободных носителей заряда [1,2].

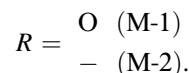
2. Объекты и методы исследования

Si-, Ge- и Sn-содержащие политетрасалицилиденазаметины получали на основе N, N', N'', N''' -тетрасалицили-

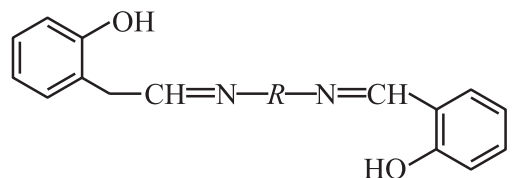
ден-3, 3', 4, 4'-тетрааминодифенилового эфира (M-1) или N, N', N'', N''' -тетрасалицилиден-3, 3', 4, 4'-тетрааминодифенила (M-2) [3–5] в соответствии с формулами



где



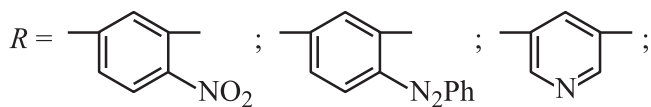
Для синтеза металлорганических полимеров в качестве мономеров были выбраны 4-нитро-1, 3-фенилендиаминосалицилиден (M-3), 4-фенилаза-1, 3-фенилендиаминосалицилиден (M-4), 2, 6-дисалицилидендиаминопирин (M-5) и дисалицилиден-кобальт-нафтионат (M-6):



[†] E-mail: alexey.ivanov@bk.ru

^{††} E-mail: nin-hell@yandex.ru

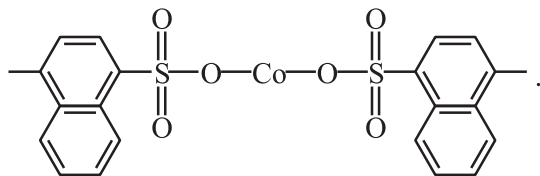
где



M-3

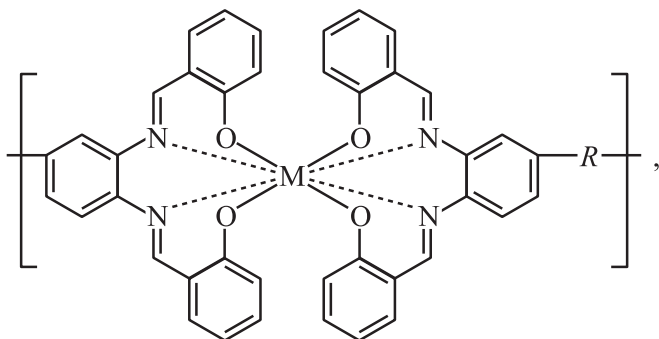
M-4

M-5

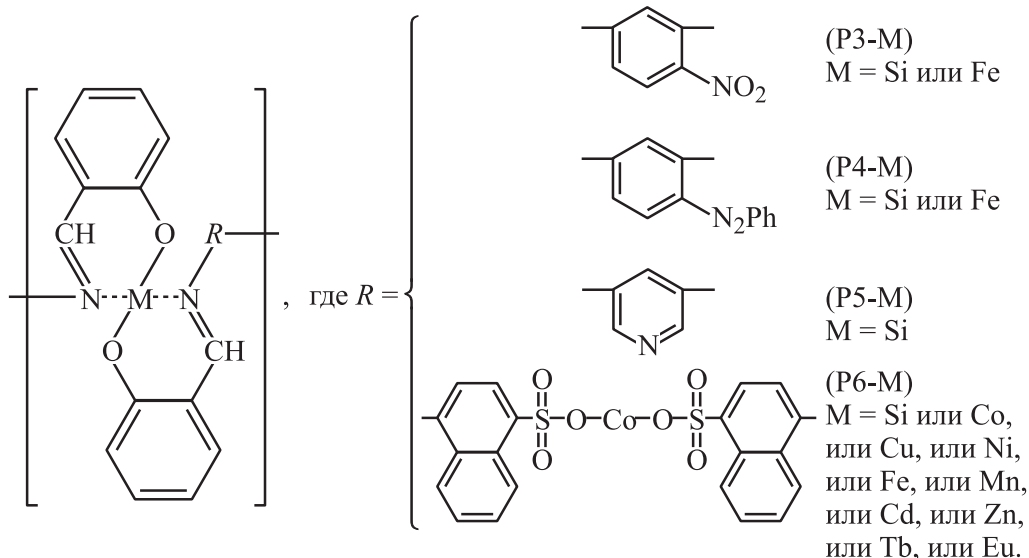
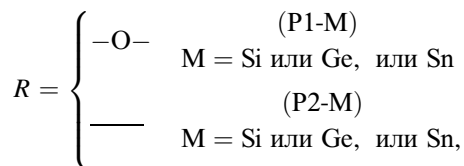


M-6

Получены и исследованы полидисалицилиденазометины, отвечающие следующим структурным формулам:



где



Измерение светочувствительности $S_{0,1}$ и квантового выхода фотогенерации свободных носителей заряда η выполнены в электрофотографическом режиме по методике [6–9] 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.

Используя модель Онзагера [10], принятую для описания процесса фотогенерации в органических полупроводниках [11], по наклону полевой зависимости

$$\eta(E) = \eta_0 f_d(r_T, E) \quad (1)$$

определяли при данной температуре 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; $f_d(r_T, E)$ — вероятность диссоциации образовавшихся связанных пар во внешнем электрическом поле. Светочувствительность $S_{0,1}$ определена по критерию спада поверхностного потенциала слоя V на 10% от начальной величины, т. е. $\Delta V/V = 0.1$. Интегральную светочувствительность $S_{0,1}^{\text{int}}$ измеряли при освещении образца галогеновой лампой КГМ-300 (мощность 300 Вт).

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне длин волн 200–700 нм в растворе метилового или изопропилового спирта или в пленках, нанесенных на кварцевые подложки.

3. Результаты исследований

Результаты исследований фотофизических свойств, таких как энергия максимумов поглощения $\hbar\omega$, интегральная фоточувствительность $S_{0,1}^{\text{int}}$ и параметры процесса фотогенерации — квантовые выходы η , η_0 и радиус термализации r_T , синтезированных ПСАМ различной структуры, имеющих различные значения энергии сред-

Энергии сродства к электрону атома металла A_a (и потенциалов ионизации I_d), величины ионных радиусов r_i , энергии максимумов поглощения $\hbar\omega$, интегральная фоточувствительность $S_{0,1}^{\text{int}}$ и параметры процесса фотогенерации — квантовые выходы фотогенерации свободных носителей заряда η и образования связанных пар η_0 , а также радиус термализации r_T

Тип полимера	Металл М	r_i , Å	$A_a(I_d)$, эВ	$\hbar\omega$, эВ		$S_{0,1}^{\text{int}}$, (лк·с) ⁻¹	η	r_T	η_0
				УФ	Видимая область				
P1	Sn	—	—	3.39, 3.06	2.95, 2.23	$8.7 \cdot 10^{-3}$	0.11	2.8	0.2
P1	Ge	—	—	3.62, 3.04	2.87, 2.48, 2.21	$1.9 \cdot 10^{-2}$	0.17	2.8	0.33
P1	Si	—	—	3.59, 3.1	2.88, 2.1	$1.5 \cdot 10^{-2}$	0.15	2.8	0.28
P2	Si	—	—	—	2.88, 2.69	$4.8 \cdot 10^{-3}$	0.06	2.6	0.11
P3	Si	—	—	—	2.76, 2.65	$1.2 \cdot 10^{-2}$	0.12	3.0	0.21
P4	Si	—	—	3.63	2.91, 2.85	$8.1 \cdot 10^{-3}$	0.10	3.0	0.18
P5	Si	—	—	—	2.78, 2.7	$7.5 \cdot 10^{-3}$	0.09	3.0	0.17
P6	Si	—	—	—	3.0, 2.92	$8.6 \cdot 10^{-4}$	0.02	3.2	0.035
P7	Si	—	—	—	2.96, 2.86	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.03	3.3	0.051
P3	Fe	0.80	0.13(7.7)	—	2.88, 2.6	$5.5 \cdot 10^{-2}$	0.18	30	0.35
P4	Fe	0.80	0.13(7.7)	—	2.92, 2.36, 2.14	$4.3 \cdot 10^{-2}$	0.16	30	0.31
P6	Fe	0.80	0.13(7.7)	4.41, 3.86	2.18, 1.95	$1.2 \cdot 10^{-2}$	0.13	3.0	0.24
P6	Cu	0.98	1.3(7.8)	4.22, 3.41	2.23, 2.01	$8.9 \cdot 10^{-3}$	0.10	3.2	0.19
P6	Co	0.78	0.16(7.8)	3.99, 3.56	2.13, 1.90	$5.1 \cdot 10^{-3}$	0.07	3.0	0.12
P6	Ni	0.74	0.66(7.6)	4.25, 3.80	2.22, 2.01	$3.5 \cdot 10^{-3}$	0.05	2.8	0.09
P6	Mn	0.90	-0.97(7.4)	4.27, 3.83	2.14, 1.94	$2.4 \cdot 10^{-3}$	0.05	3.2	0.08
P6	Cd	0.99	-0.27(9.0)	4.14, 3.58	2.19, 2.05	$2.9 \cdot 10^{-3}$	0.04	3.6	0.07
P6	Zn	0.83	0.09(7.3)	3.69, 3.42	2.17	$9.1 \cdot 10^{-4}$	0.02	2.4	0.05
P6	Tb	0.89	-(6.7)	3.72, 3.46	2.18	$(2 \cdot 10^{-4})$	0.01	—	—
P6	Eu	0.97	-(5.6)	3.70, 3.52	2.17	$(2 \cdot 10^{-4})$	< 0.01	—	—

ства к электрону атома металла A_a и ионных радиусов r_i , приведены в таблице.

Изученные полиди- и политетрасалицилиденазометины содержат в цепи как донорные — азометиновые, так и акцепторные группы — атомы металлов или элементов группы A^{IV} . Это обстоятельство обеспечивает возможность реализации в полимерах трансаннулярного координационного донорно-акцепторного (Д-А) взаимодействия с образованием внутримолекулярных комплексов с переносом заряда (КПЗ), наличие которых обуславливает существование в полимерах системы „неклассического“ полисопряжения, что было доказано нами с помощью данных УФ, ИК и ¹Н-ЯМР (ядерный магнитный резонанс) спектроскопии [4.5].

Об образовании комплексов Д-А свидетельствуют изменения в спектрах поглощения при переходе от мономеров к полимерам (рис. 1–3). В отличие от мономеров изученные полимеры характеризуются интенсивными полосами в УФ области спектра (240–390 нм) и менее интенсивным поглощением в видимой части спектра (450–600 нм). В спектрах поглощения $D(\lambda)$ кремний-, германий- и оловосодержащих полимеров (рис. 1) помимо возникновения малоинтенсивных длинноволновых полос появляются значительные (50–70 нм) батохромные сдвиги, сопровождаемые гиперхромным эффектом. Закономерности изменения $D(\lambda)$ для Ge и Sn имеют такой же вид, как и установленные ранее для Si [4], что позволяет сделать вывод о том, что в данных полимерах также осуществляется Д-А взаимодействие

неподеленных электронных пар атомов азота азометиновой группы с электронодефицитными атомами полуметаллов Ge и Sn.

Обращает на себя внимание резкое различие в спектрах поглощения полимеров серии P4-M (здесь M — металл) и исходного мономера М-4 (рис. 3, на рисунке изображены спектры P4-Sn и его мономера М-4). Интенсивная полоса поглощения азометиновой группы, присутствующая в мономере ($\lambda = 470$ нм), в полимере исчезает, что указывает на участие этой группы в

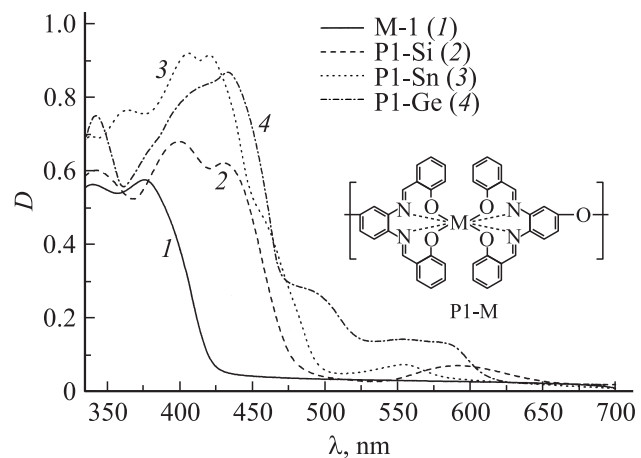


Рис. 1. Ультрафиолетовые спектры поглощения мономера М-1 (спектр 1) и элементсодержащих полимеров на его основе: P1-Si (2), P1-Sn (3), P1-Ge (4).

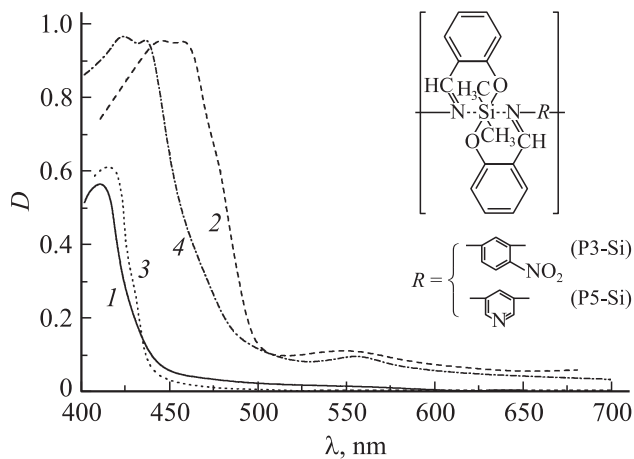


Рис. 2. Ультрафиолетовые спектры поглощения мономера М-3 (спектр 1) и оловосодержащего полимера на его основе P3-Sn (2), мономера М-5 (3) и оловосодержащего полимера на его основе P5-Sn (4).

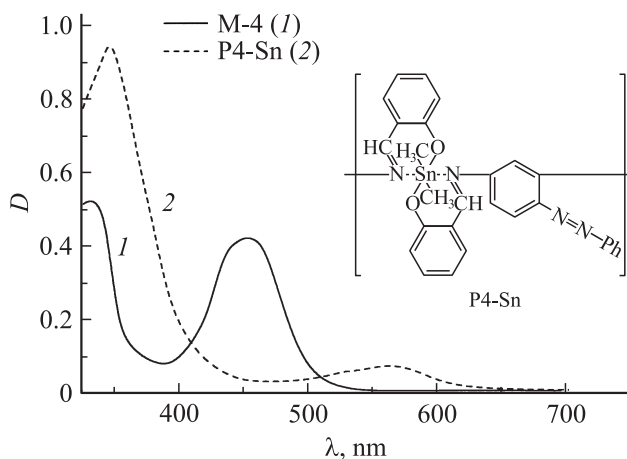


Рис. 3. Ультрафиолетовые спектры поглощения мономера М-4 (спектр 1) и оловосодержащего азополимера P4-Sn (2).

специфическом Д-А трансаннулярном взаимодействии, приводящем к образованию внутримолекулярного КПЗ.

В случае полимеров, содержащих атомы Fe, КПЗ характеризуются двумя полосами 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.

Для металлсодержащих полимеров, как видно из рис. 4, переход от мономеров к полимерам также изменяет интенсивность полос поглощения. Для большинства полимеров наблюдается смещение интенсивной длинноволновой полосы поглощения ($\lambda_{max} = 350$ нм), отвечающей поглощению в салицилиденазометиновом хромофоре, в коротковолновую часть спектра (рис. 4, спектры 3, 4, 8, 9), а для полимеров, содержащих Cu и Cd (рис. 4, спектры 2 и 7), — в длинноволновую

область. Для ПСАМ с металлами Co, Ni, Fe, Mn наблюдаются также две полосы поглощения, различающиеся по энергии на ~ 0.5 эВ (рис. 4, спектры 3–6), а для полимеров, содержащих Cu и Cd (рис. 4, спектры 2 и 7), на ~ 0.8 эВ. Минимальное различие в энергиях полос поглощения (~ 0.25 эВ) характерно для Zn- и Tb-содержащих полимеров (рис. 4, спектры 8 и 9). Для Fe-содержащих полимеров, в которых в состав салицилиденной группы входят азо- и нитрозаместители, наблюдаются те же закономерности изменения спектров поглощения (рис. 5, спектры 1' и 2'), что и для их кремний- и оловосодержащих аналогов (рис. 2).

Особо следует подчеркнуть, что для полимеров с атомами переходных металлов, как и для полимеров, содержащих кремний, германий или олово, при переходе от мономеров к полимерам имеет место появление дополнительных длинноволновых полос в области спектра 520–650 нм (рис. 4, спектры 2–9), свидетельствующих об образовании в структуре полимера множественных циклических КПЗ. Для полимеров на основе переходных металлов максимум поглощения λ_{max} , обусловленный формированием в полимере КПЗ с участием атомов металла, находится в интервале 540–650 нм. Для металлсодержащих полимеров характерно наличие зависимости $\hbar\omega(\lambda_{max})$ от энергии сродства к электрону атома металла A_a , а следовательно, и от его потенциала ионизации I_d .

Обобщая данные УФ спектров, можно сделать вывод, что в результате поликонденсации образуются полимеры, содержащие в цепи 6-членные гетероциклические Д-А циклы. Сравнение с близкими по структуре соединениями, такими как хорошо изученные металлсодержащие фталоцианины, отчетливо показывает, что характер спектров поглощения синтезированных ПСАМ коррелирует со спектрами металлофталоцианинов. В частности,

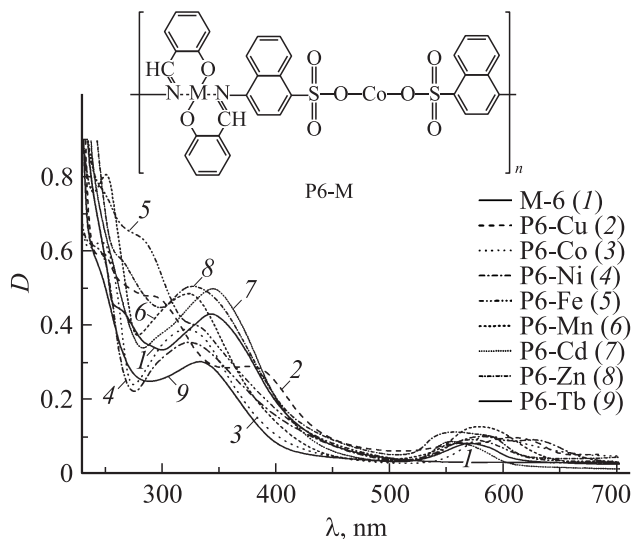


Рис. 4. Ультрафиолетовые спектры поглощения мономера М-6 (спектр 1) и металлсодержащих полимеров на его основе: P6-Cu (2), P6-Co (3), P6-Ni (4), P6-Fe (5), P6-Mn (6), P6-Cd (7), P6-Zn (8), P6-Tb (9).

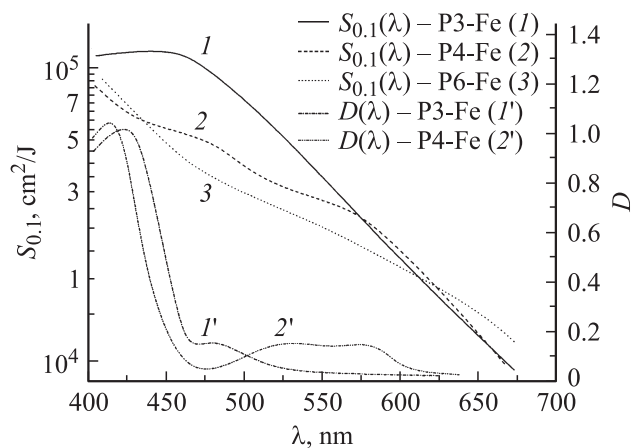


Рис. 5. Спектры светочувствительности и спектры поглощения железосодержащих полимеров: P3-Fe (кривые 1, 1'), P4-Fe (кривые 2, 2') и P6-Fe (кривая 3).

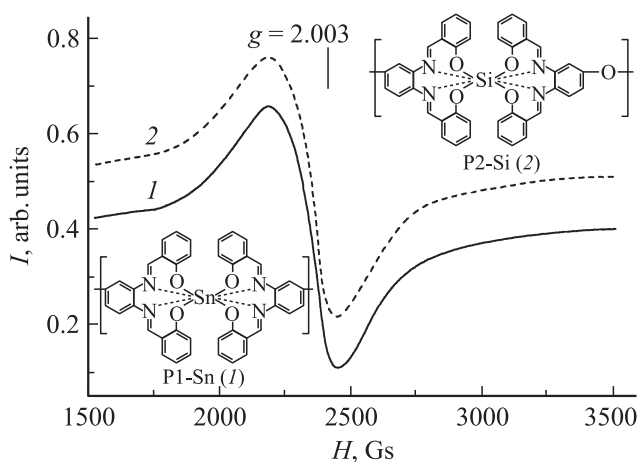


Рис. 6. Спектры электронного парамагнитного резонанса для полимеров P1-Sn (спектр 1), P2-Si (спектр 2).

для металлофталоцианинов Co, Ni и Cu характерно наличие в спектрах двух полос, различающихся по энергиям на 0,25 эВ [9].

Данные ЭПР-спектроскопии (электронный парамагнитный резонанс) убедительно свидетельствуют о существовании в рассматриваемых элементоорганических политетрасалицилиденазометинах „неклассических“ зон полисопряжения. Факт регистрации сигнала ЭПР (рис. 6) в случае стабильных на воздухе, незаряженных кремний-, германий- и оловоорганических полимеров, содержащих атомы элементов в четырехвалентном состоянии, однозначно говорит об их недиелектрическом характере. Наличие в спектрах ЭПР таких полимеров одиночной бесструктурной линии с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона, не оставляет сомнений в принадлежности исследуемых полимеров к новому классу полупроводниковых политрансаннуляроносопряженных полимеров. Более того, эти данные косвенно указывают на электронную

природу электропроводности. Для металлосодержащих полимеров наблюдается иная картина в спектрах ЭПР. Как правило, для спектров металлосодержащих полимеров характерно наличие нескольких сигналов, один из которых имеет g -фактор 2.003.

Благодаря формированию неклассической системы полисопряжения, возникающего в результате множественных специфических взаимодействий неподеленных электронных пар атомов азота азометиновых фрагментов с вакантными d -орбиталями атомов кремния, германия, олова или переходных металлов, исследованные полимеры обладают светочувствительными свойствами (их светочувствительность равна $S_{0,1} \approx 10^5 \text{ см}^2/\text{Дж}$) и фотопроводящими свойствами [1–3]. Как видно из таблицы и рис. 7, в ряду кремний-, германий- и олово-содержащих полимеров максимальными значениями светочувствительности и квантового выхода фотогенерации носителей заряда обладают кремнийсодержащие полимеры P1-Si и P3-Si (рис. 7, кривые 1 и 3). Интегральная светочувствительность для P2-Si составляет $4.8 \cdot 10^{-3} (\text{лк} \cdot \text{с})^{-1}$, что при практически одинаковых спектрах поглощения $D(\lambda)$ полимеров (рис. 1) может объясняться различной эффективностью генерации носителей заряда для данных полимеров. Для P2-Si квантовый выход η равен 0.06, а для P1-Si — 0.15, т.е. увеличение квантового выхода фотогенерации носителей заряда η и, следовательно, значения интегральной светочувствительности в случае P1-Si обусловлены наличием в полимере шарнирного атома кислорода, благоприятствующего формированию более упорядоченных надмолекулярных структур, а также увеличению донорной способности атома азота за счет дополнительного смещения электронной плотности с атома кислорода дифенилэфирной группы, вследствие чего усиливается донорно-акцепторное взаимодействие $\text{N} \rightarrow \text{Si}$. Наличие атома кислорода приводит к увеличению размера мономерного звена и, как следствие этого, как видно из таблицы, к росту величины r_T .

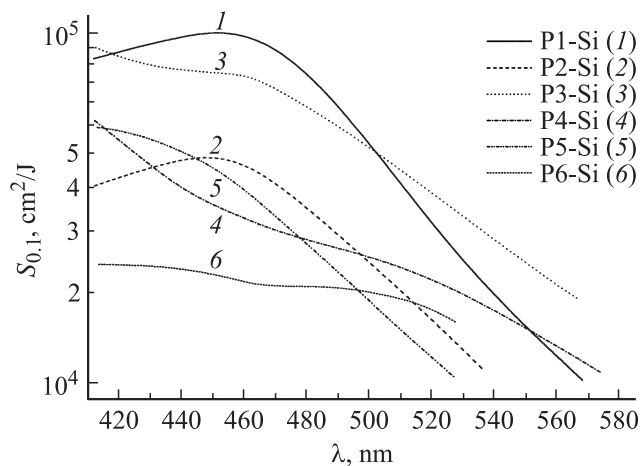


Рис. 7. Спектры светочувствительности кремнийсодержащих полимеров: P1-Si (спектр 1), P2-Si (2), P3-Si (3), P4-Si (4), P5-Si (5), P6-Si (6).

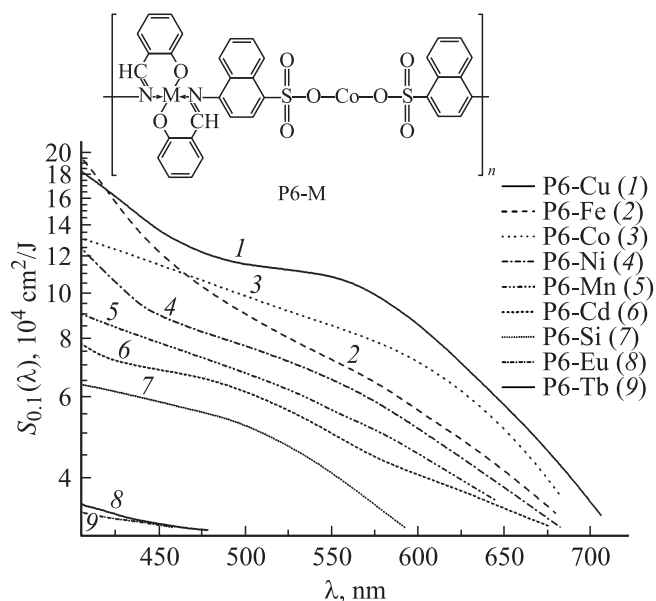


Рис. 8. Спектры светочувствительности металлосодержащих полимеров одного ряда с различными металлами: P6-Cu (1), P6-Fe (2), P6-Co (3), P6-Ni (4), P6-Mn (5), P6-Cd (6), P6-Si (7), P6-Eu (8), P6-Tb (9).

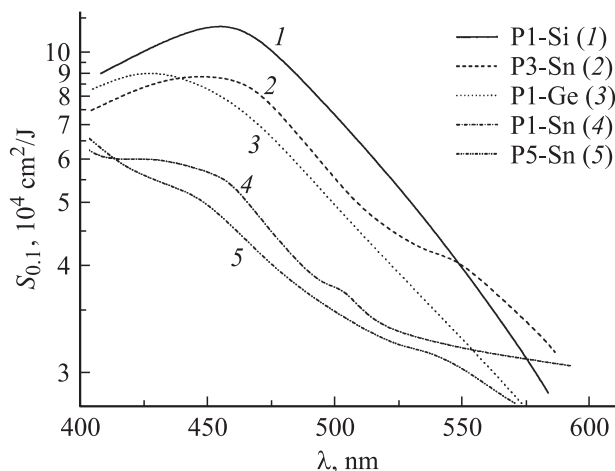


Рис. 9. Сравнительные спектры светочувствительности элементсодержащих (Si, Ge и Sn) полимеров: P1-Si (1), P3-Sn (2), P1-Ge (3), P1-Sn (4) и P5-Sn (5).

Спектры светочувствительности металлосодержащих полисалицилиденазометинов $S_{0.1}$, приведенные на рис. 8–10, а также данные таблицы показывают, что для полимеров величины $S_{0.1}$ и η зависят не только от величины A_a и I_d металла, но и от его ионного радиуса r_i , определяющего, по-видимому, величину $r_T \approx r_i$ в формуле (1), вероятность диссоциации пар f_d и квантовый выход η .

Радиус r_T увеличивается по мере возрастания ионного радиуса металла и максимален для полимеров с Cd (P6-Cd), имеющего наибольшее значение r_i . Вследствие этого, несмотря на низкие значения A_a (и высокие

значения I_d), Cd-содержащие полимеры имеют относительно высокие значения $S_{0.1}$ (рис. 8, кривая б) и η , обусловленные большим радиусом r_T . Максимальной светочувствительностью обладают P6-Cu и P6-Fe (рис. 8, кривые 1 и 2) с максимальными значениями энергии сродства к электрону атома металла A_a .

Величины $S_{0.1}$ и η уменьшаются по мере увеличения I_d донора и размера мономерного звена, т.е. расстояния d_0 между Д- и А-фрагментами в полимерной цепи. Для P6-Cd и P6-Zn, имеющих в изученном ряду полимеров максимальные значения d_0 , величины $S_{0.1}$ и η минимальны, а радиус термализации r_T , наоборот, возрастает при увеличении расстояния d_0 . Введение в азометриновый фрагмент сильной акцепторной группы (в случаях P6-Ni, P6-Cd и P6-Zn) приводит к расширению области светочувствительности (рис. 8, кривые 4, б). Минимальное значение $S_{0.1}$ имеют полимеры, содержащие редкоземельные металлы (P6-Tb и P6-Eu) (рис. 8, кривые 8 и 9). Установленные закономерности аналогичны зависимостям $S(\lambda)$ и $\eta(\lambda)$, известным для металлофталоцианинов [7], полимерных металлоорганических комплексов [12] и нанокомпозитов на основе комплексов металлов, химически связанных с кремнеземной матрицей [13,14]. Близкие по величине значения S и η для полимеров с „неклассическим“ $d-d$ -сопряжением, содержащих элементы IV группы, а также переходные металлы в основной цепи, в сравнении с таковыми значениями для политиофенов и полиацетиленов свидетельствуют о том, что неклассическое полисопряжение, возникающее за счет Д-А комплексообразования, не уступает по эффективности фотогенерации носителей заряда π -сопряжению в классических сопряженных полимерах и обеспечивает перенос заряда с лиганда на атом металла.

Как было показано ранее [1,2], светочувствительные свойства изученных полимеров могут быть объяснены в рамках миграционной модели онзагеровской фото-

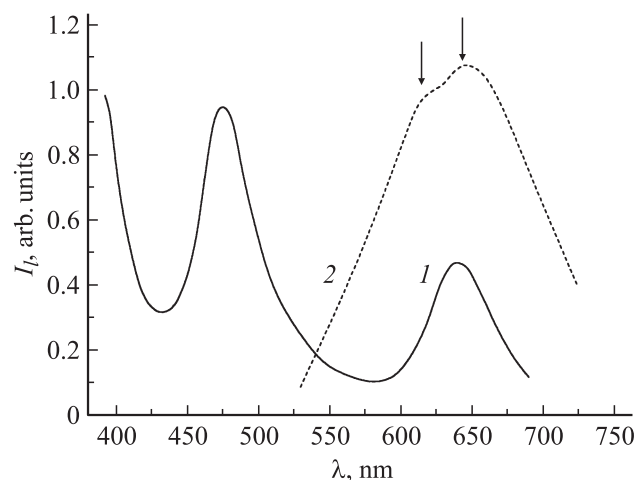
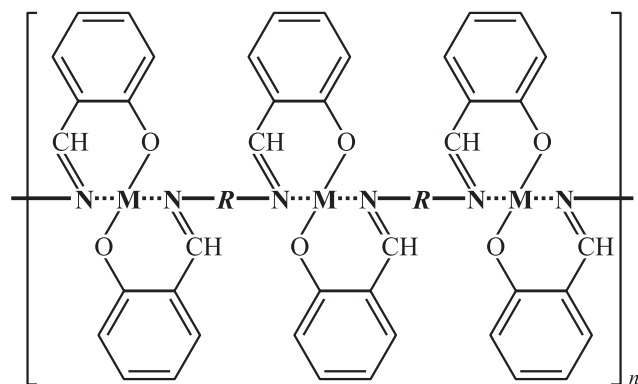


Рис. 10. Люминесценция кремнийсодержащего полимера P6-Si с комплексами с переносом заряда при толщине пленки d : 1 — менее 5 мкм и малой концентрации комплексов, 2 — более 5 мкм и более высокой концентрацией комплексов.

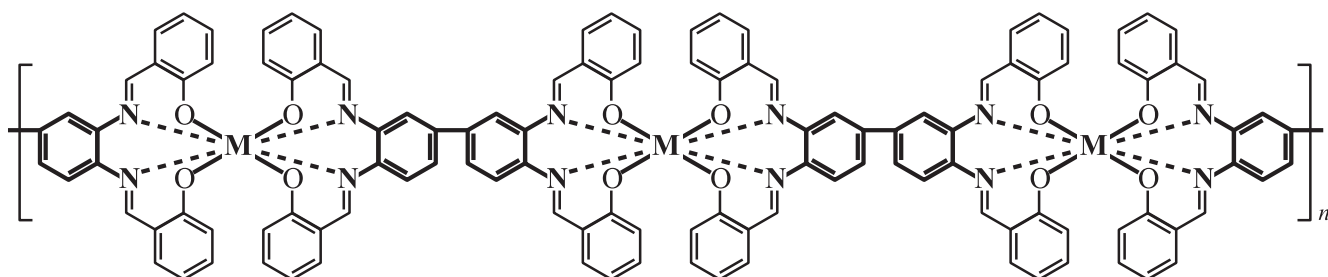
генерации [8], в соответствии с которой образование носителей заряда при поглощении фотона, как и в молекулярных кристаллах [11], происходит в 2 стадии. На 1-й структурочувствительной стадии в результате поглощения фотона происходит перенос электрона с донорной группы на акцепторный атом Si, Ge, Sn или с переходного металла внутри молекулы комплекса на расстояние $r_{DA} \approx r_i$. Затем происходит термализация образовавшейся связанной пары и перенос носителя заряда по цепи на расстояние r_r и локализация дырки на фенилазотетиновом фрагменте. Дальнейшее разделение образовавшихся термализованных кулоновски связанных электронно-дырочных пар с радиусом r_T во внешнем электрическом поле E происходит согласно модели термополевой диссоциации Онзагера [10]. Рассчитанные по модели радиусы пар r_T , образованных электронами, локализованными на А-фрагментах — атомах полуметалла или металла, и дырками, локализованными на Д-фрагментах — азотетинных группах, как видно из таблицы, равны 2.5–3.5 нм, что сравнимо с расстояниями между этими фрагментами $r_0 \approx 3.0$ нм (оценен по длинам химических связей, входящих в мономерное звено). Перенос термализованных носителей в связанной паре с расстояния между ними в паре r_T до кулоновского радиуса $r_C \approx 20$ нм [10], когда носители становятся свободными, осуществляется вдоль полимерной цепи в направлении приложенного электрического поля.

Приведенные выше данные позволяют нам сделать следующий вывод: в результате трансаннулярных Д-А взаимодействий электронодефицитных оболочек акцептора (А) и π - или n -электронодонорных структурных фрагментов донора (Д) вдоль хребта макромолекул полисалицилиденазотетинных образуется непрерывная последовательность внутримолекулярных трансаннулярных Д-А комплексов, обеспечивающих перенос как связанных носителей заряда на стадии их фотогенерации, так и свободных при транспорте по объему материала. Перенос носителей заряда в таких политрансаннулярносопряженных полимерах осуществляется главным образом за счет внутримолекулярного переноса заряда вдоль цепи полимера по зонам „неклассического полисопряжения“. Взаимодействие такого рода способствует реализации единой системы сопряжения в полимерной цепи по трансаннулярному механизму, что представлено на приведенных далее схемах, где жирным шрифтом обозначена цепь неклассического полисопряжения:



Полученные результаты хорошо согласуются с закономерностями конкурирующего с фотогенерацией носителей заряда процесса люминесценции, обнаруженными ранее для ряда металлсодержащих полимеров [15]. Интенсивность люминесценции I_l , определяемая квантовым выходом люминесценции $\eta_l = 1 - \eta$ в ряду металлоорганических полимеров, возрастает при переходе от Co к Cu, Ni и Cd, что противоположно установленным закономерностям процесса фотогенерации свободных носителей заряда. Образование Д-А комплексов подтверждается не только появлением соответствующих полос поглощения полимеров и структурными закономерностями процесса фотогенерации в рядах комплексов с неизменным Д- (или А-) фрагментом, но и спектрами люминесценции — появлением в них новых полос, отсутствующих в спектрах исходных компонентов, входящих в КПЗ. Для Si-содержащих полимеров (рис. 10) показано, что на процесс люминесценции влияют наличие атомов Si в Д-А комплексах (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. 10, спектр 1) предопределяют собой суперпозицию спектров излучения азотетинного фрагмента полимера в области $\lambda < 420$ нм, кремния — при $\lambda = 630$ –650 нм и Д-А комплекса, интенсивно излучающего в голубой области спектра при $\lambda_{max} = 480$ нм. Эффективность люминесценции полимеров в основном определяется атомами Si, в то же время структура Д-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. 10, спектр 2). В спектре преобладает излучение, обусловленное атомами Si, причем полоса люминесценции уширена.

Для металлосодержащих полимеров область спектральной люминесценции определяется природой атомов металла. Интенсивность излучения возрастает в ряду металлов: Co–Cu–Ni–Cd–Tb–Eu и максимальна для редкоземельных элементов, как это имеет место для металлорганических низкомолекулярных комплексов.

Образование внутримолекулярных комплексов подтверждается также тем фактом, что допирование полимеров йодом влияет на электропроводность полимеров, увеличивая удельную электропроводность на 6–7 порядков.

4. Заключение

Таким образом, исследованы фотофизические свойства новых элементосодержащих полисалицилиденазометринов и предложен, с учетом их структуры, механизм фотогенерации свободных носителей заряда, реализуемый через состояние кулоновски связанных пар носителей заряда. Установлено, что свойства полимеров определяются природой атома металла (величинами A_a и r_i) включенного в „неклассическое“ полисопряжение, наиболее ярко выраженное для полимеров с элементами IV группы. Светочувствительность $S_{0,1}$ изученных полимеров составляет примерно 10^5 см²/Дж, квантовый выход фотогенерации свободных носителей заряда $\eta \approx 0.10$ – 0.18 , что соответствует уровню нашедших применение в оптоэлектронике полимерных металлорганических комплексов. Однако полисалицилиденазометры уступают по характеристике светочувствительности металлофталоцианинам — „классическим“ металлорганическим комплексам. Структура полимеров и оценочные эксперименты показывают, что при оптимизации состава и структуры полимерной пленки можно ожидать повышения квантового выхода фотогенерации свободных носителей заряда в 2–3 раза, что позволит достигнуть фотофизических свойств, характерных для фталоцианинов и откроет перспективы использования данных полимеров в качестве электрофизически регистрирующих сред и фотовольтаических ячеек солнечных элементов. Наличие люминесценции в видимой области спектра (470–490 и 650–690 нм) при электропроводящих свойствах (проводимость $\sim 10^{-1}$ См/см), сопоставимых со свойствами классически сопряженных полимеров, позволяет надеяться на перспективность использования нового класса „неклассически“ полисопряженных элементорганических полимеров в электролюминесцентных устройствах.

В отличие от сопряженных незамещенных полимеров и неорганических полупроводников политрансаннулярносопряженные полисалицилиденазометрины раство-

римы в органических растворителях, что позволило предложить новый способ формирования фоточувствительных гетеропереходов и новую технологию создания гетерофотоэлементов.

Список литературы

- [1] Е.Л. Александрова, А.Г. Иванов, Н.Г. Геллер, Л.Б. Надеждина, В.В. Шаманин. ФТП, **42** (10), 1238 (2008).
- [2] Е.Л. Александрова, А.Г. Иванов, Н.М. Геллер, Л.Б. Надеждина, В.В. Шаманин. ФТП, **42** (11), 1367 (2008).
- [3] А.Г. Иванов, Н.М. Геллер, Е.Л. Александрова, А.В. Грибанов, В.В. Шаманин. Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, № 9, 1110 (2008).
- [4] А.Г. Иванов, Н.М. Геллер, Л.Б. Надеждина, В.В. Шаманин, Л.А. Шибаев, А.В. Грибанов. ЖПХ, № 8, 1320 (2008).
- [5] Н.М. Геллер, А.Г. Иванов, В.В. Шаманин. ЖПХ, № 8, (2009).
- [6] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин. *Сенсибилизированный фотоэффект* (М., Наука, 1980).
- [7] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. Опт. и спектр., **84** (3), 455 (1998).
- [8] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. Опт. и спектр., **64** (5), 1047 (1988).
- [9] Е.Л. Александрова. ФТП, **38** (10), 1153 (2004).
- [10] L. Onsager. Phys. Rev. Lett., **554** (1934).
- [11] Э.А. Силиньш, М.В. Курик, В. Чапек. *Электронные процессы в органических кристаллах* (Рига, Зинатне, 1988).
- [12] Е.Л. Александрова, М.Я. Гойхман, И.В. Подешво, В.В. Кудрявцев. ФТП, **39** (5), 880 (2005).
- [13] Е.Л. Александрова, Н.Н. Химич. ФТП, **38** (11), 1321 (2004).
- [14] Е.Л. Александрова, А.В. Здравков, В.А. Авсеев, Н.В. Никоноров, Н.Н. Химич. Опт. и спектр., **103** (4), 592 (2007).
- [15] В.В. Родэ, Л.И. Некрасов, А.П. Тереньтьев, Е.Г.Рухадзе. Высокомолекуляр. соединения, № 4, 1557 (1962).

Редактор Т.А. Полянская

Structural regularity of mechanism photogeneration of free charge carrier in the ranks of element-containing poly(salicylidene azomethine)s

E.L. Aleksandrova, A.G. Ivanov, N.M. Geller*, V.V. Shamanin**

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academie of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

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

Abstract Photophysical properties of new polytetra- or polydisalicylidene azomethines containing in the main chain the elements (Si, Ge, Sn, transition metals or Cd and Zn) have been studied. By the data UV- IR- and NMR-spectra was shown that in polymer realized the multiple specific donor-acceptor interactions of azomethine fragment of unshared electron pairs with *d*-orbitals of semimetal or metal. As result of these interaction in polymer chain form the six-membered cycles, which cause the presence of „nonclassical“ polyconjugation in polymer chain that realized the photo- and electrophysical properties of new polymers. Photosensitivity and quantum yield of free carrier charge photogeneration correspond to the level of classical conducting polymers. Photophysical polymer properties are controlled by the nature of semimetal or metal included in „nonclassical“ polyconjugation. It was suggested the mechanism of photogeneration of free charge carrier. Photophysical properties of new polytetra- or polydisalicylidene azomethines containing in the main chain the elements (Si, Ge, Sn, transition metals or Cd and Zn) were studied. By the data of UV-, IR- and NMR-spectra was shown that in polymer realized the multiple specific donor-acceptor interactions of azomethine fragment of unshared electron pairs with *d*-orbitals of semimetal or metal. As result of these interaction in polymer chain form the six-membered cycles, which cause the presence of „nonclassical“ polyconjugation in polymer chain that realized the photo- and electrophysical properties of new polymers. Photosensitivity and quantum yield of free carrier charge photogeneration correspond to the level of classical conducting polymers. Photophysical polymer properties are controlled by the nature of semimetal or metal included in „nonclassical“ polyconjugation. It was suggested the mechanism of photogeneration of free carrier charge.