

Люминесценция и электропроводность полиамидокислоты и ее металл-полимерных комплексов с La и Tb

© Э.А. Лебедев[¶], М.Я. Гойхман*, Д.М. Жигунов⁺, И.В. Подешво*, В.В. Кудрявцев*, В.Ю. Тимошенко⁺

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

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

⁺ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119899 Москва, Россия

(Получена 14 марта 2005 г. Принята к печати 16 марта 2005 г.)

Изучалась фотолюминесценция и электрические свойства органических полупроводников полиамидокислоты (РАА) и ее комплексов с лантаноидами. При добавлении в РАА лантана и тербия наблюдалось увеличение интенсивности излучения на 40%. Собственных полос лантаноидов в спектре излучения обнаружено не было. Исследование вольт-амперных характеристик и температурной зависимости проводимости РАА и ее комплексов проводилось на слоях толщиной от 40 до 0.1 мкм. Особенностью электрических свойств является гистерезис температурной зависимости проводимости при увеличении и понижении температуры. Значительное отклонение вольт-амперных характеристик от линейности, связанное с инжекционными токами, наблюдалось на слоях толщиной 0.1–0.2 мкм. Пробойное напряжение и предельный ток для них составляют соответственно 3–8 В и $(2-1) \cdot 10^{-2}$ А/см². Полученная величина плотности тока сравнима с плотностью тока в слоях электролюминесцентных сопряженных полимеров при тех же напряжениях.

1. Введение

Большой интерес к люминесценции и электрическим свойствам органических полупроводников вызван возможностью создания на их основе эффективных электролюминесцентных диодов. Перспективные электролюминесцентные материалы наряду с высокой люминесценцией должны обладать достаточной стабильностью и способностью обеспечить высокую плотность электрического тока в диодах.

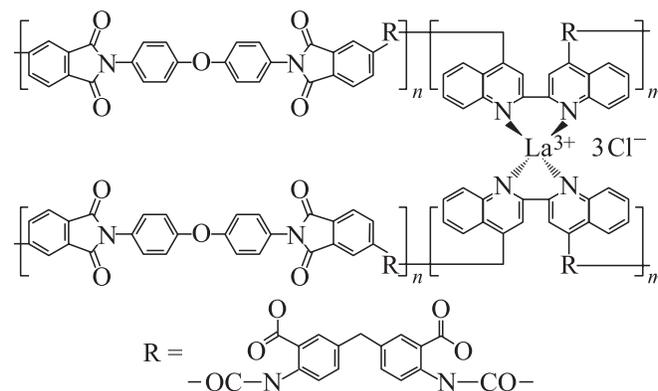
Известными органическими полупроводниками с высокой эффективностью электролюминесценции являются полимеры с сопряженными связями — полифенилвинилен (PPV) и его производные [1,2]. Оптические и электрические свойства PPV сильно напоминают свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников. В PPV наблюдается относительно широкая полоса оптического поглощения, размытие длинноволнового края поглощения следует экспоненциальному закону, подвижность носителей заряда составляет $\sim 10^{-5}$ см²/В · с [3]. Фотолюминесценция, сравнимая по эффективности и спектральному распределению с наблюдаемой в PPV, была обнаружена в полиамидокислоте (РАА) и металл-полимерных комплексах переходных металлов на ее основе [4]. Металл-полимерным комплексом называют соединение, содержащее центральный металлический атом — комплексообразователь, в координационной связи с которым находятся фрагменты полимерной цепи (лиганды).

Представляется интересным дальнейшее исследование комплексов РАА с различными элементами, которые могут создавать в спектре свои характерные полосы. Такими элементами могут быть переходные металлы, в частности, редкоземельные или лантаноиды с их узкими полосами люминесценции, лежащими в широком диапа-

зоне длин волн от видимого до инфракрасного излучения [2]. В связи с этим нами было проведено исследование фотолюминесценции и электрических свойств комплексов полиамидной кислоты с лантаном (РАА-La³⁺) и тербием (РАА-Tb²⁺).

2. Образцы

Полимеры РАА и комплексы на ее основе — полиамидокислоты с имидными и бихинолиловыми звеньями в основной цепи — представляют собой растворимые, гидролитически стабильные материалы, способные к образованию прозрачных пленок. Эти пленки обладают высокими деформационно-прочностными свойствами и термостойкостью до 180°С. Наличие в основной цепи бихинолиловых звеньев позволяет данным полимерам образовывать стабильные растворимые комплексы с переходными металлами. Комплекс полиамидокислоты с лантаном был получен при введении в ее состав LaCl₃. Общую структурную формулу комплексов (РАА-La³⁺) можно представить в виде



[¶] E-mail: Elebedev.ivom@ioffe.rssi.ru

Для получения металл-полимерных комплексов с Tb^{2+} и Tb^{3+} использовались соли $TbCl_2$ и $TbCl_3$ соответственно.

При нагревании от 180 до 250°C в полимерах начинается процесс циклизации, и они превращаются в прочные нехрупкие полибензоксазинимиды [5]. Из полученного раствора полимера отливались пленки на стеклянных подложках, которые подвергались сушке при температуре 100°C до постоянной массы. Толщина пленок для исследований составляла 0.1–40 мкм.

3. Люминесценция

Для возбуждения люминесценции использовался N_2 -лазер (длина волны излучения $\lambda = 337$ нм). Для измерения спектров фотолюминесценции в видимой области спектра 300–900 нм применялся фотоумножитель, в инфракрасной области спектра 800–1800 нм использовался InGaAs-фотодиод.

Спектры люминесценции приведены на рис. 1. Максимумы спектральных зависимостей интенсивности люминесценции соответствуют 520–540 нм. Положение максимумов практически совпадает с длиной волны максимума фотолюминесценции в сопряженном полимере PPV. Интенсивность люминесценции в РАА и ее комплексах была того же порядка, что в PPV и ее комплексах. Схожий характер фотолюминесценции в сопряженном полимере PPV и РАА можно объяснить наличием достаточно длинных участков сопряженных связей в РАА.

При добавлении в РАА лантана обнаружено значительное увеличение интенсивности излучения, которое при длине волны света, соответствующей максимуму излучения, достигало 40%. Появление каких-либо дополнительных полос в ближней инфракрасной области спектра обнаружено не было. Ранее отмечалось возрастание интенсивности основной полосы при введении в

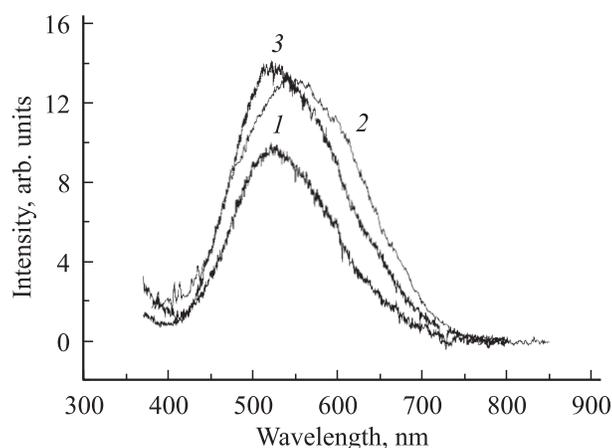


Рис. 1. Спектральное распределение интенсивности фотолюминесценции в полиаминокислоте (1) и ее металл-полимерных комплексах с La^{3+} (2) и Tb^{2+} (3). 1, 3 — данные [4].

РАА тербия, хотя собственной полосы люминесценции тербия при этом обнаружено не было [4]. По-видимому, наблюдаемое явление можно объяснить эффектом введения тяжелого атома, и предполагается, что эффект связан с влиянием атома металла на спин-орбитальное взаимодействие в лиганде [6–8].

При исследовании полимерных комплексов лантаноидов было установлено, что не прямое возбуждение металлического атома, а фотовозбуждение электронов в лигандах приводит к наблюдению атомных линий лантаноидов [9,10]. Люминесценция лантаноидов в полимерных комплексах обычно связывается с возбуждением 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. Отсутствие собственных линий излучения лантаноидов в спектре излучения металл-полимерных комплексов с лантаном и тербием может быть связано с низкой эффективностью передачи энергии от лиганда к лантаноиду, которая определяется расстоянием между центром лиганда и лантаноидом, а также соотношением энергий триплетного состояния и люминесцентного состояния лантаноида [11,12].

4. Электрические свойства

При изучении электрических свойств проводилось исследование вольт-амперных характеристик (ВАХ) и температурной зависимости проводимости слоев РАА, РАА- La^{3+} и РАА- Tb^{2+} в широком диапазоне толщин от 40 до 0.1 мкм. На слоях толщиной меньше 2 мкм одним из электродов служил слой ИТО, в качестве материала второго электрода использовался алюминий или графит. На слоях толщиной 20–40 мкм в качестве материала электродов использовался коллоидный графит.

Измерения ВАХ проводились на постоянном и импульсном напряжении. В результате исследования установлено, что вид ВАХ сильно зависит от толщины пленок. На пленках толщиной 40–5 мкм при напряжении до 100 В отклонения ВАХ от линейности не наблюдалось.

Особенностью температурной зависимости проводимости как РАА, так и ее комплексов является гистерезис, который проявляется в разном поведении проводимости при увеличении и уменьшении температуры. На рис. 2 показано изменение тока при увеличении и уменьшении температуры T . В области $T = 290–350$ К наблюдается гистерезис температурной зависимости. При повышении температуры ток имеет значительно большую величину и слабее зависит от температуры (кривая 1), чем при понижении температуры (кривая 2). Температурные зависимости тока при повторном цикле нагревание–охлаждение (зависимость 3) не отличаются

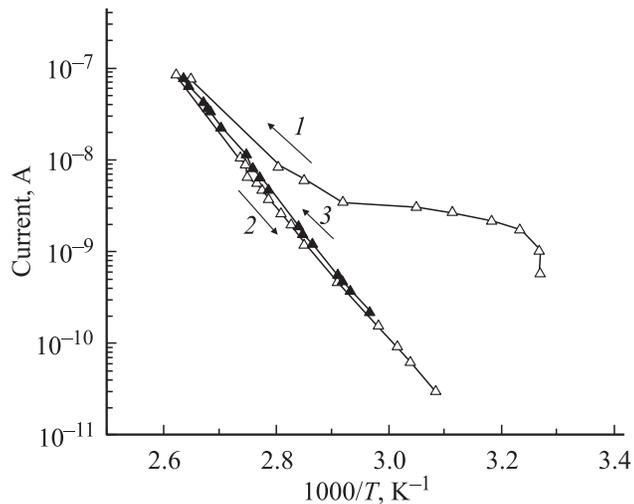


Рис. 2. Температурная зависимость тока в пленке толщиной 40 мкм металл-полимерного комплекса полиамидокислоты с La^{3+} при повышении (1), понижении (2) и повторном повышении температуры (3). Площадь электродов 0.0425 см^2 , приложенное напряжение 9.2 В.

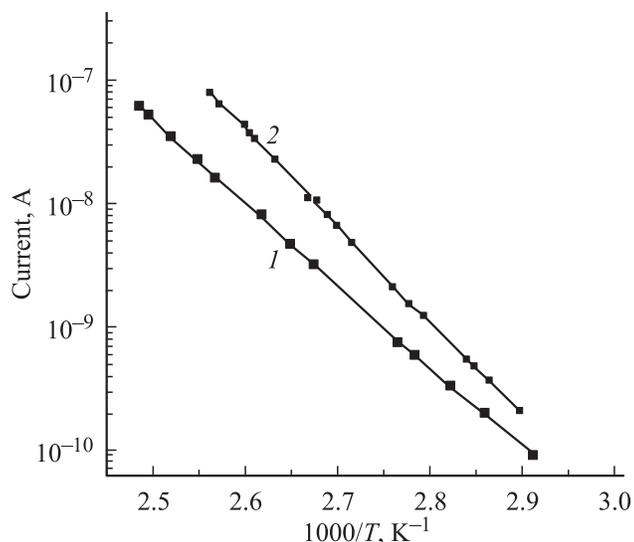


Рис. 3. Температурная зависимость тока в слоях полиамидокислоты (1) и ее металл-полимерного комплекса с La^{3+} (2) при повторном повышении температуры. Площадь электродов 0.0425 см^2 , приложенное напряжение 9.2 В.

между собой и близки к зависимости, полученной при уменьшении температуры в первом цикле. Если при повышении температуры в первом цикле стабилизировать ее значение в интервале 320–350 К, наблюдается уменьшение тока со временем; так, при стабилизации температуры на уровне $T = 340 \text{ К}$ за 5 мин происходит уменьшение тока приблизительно в 4 раза. Это показывает, что происхождение гистерезиса связано с изменением состава и структуры полимера, приводящим к уменьшению его электропроводности при повышении

температуры в первом цикле нагревание–охлаждение. В последующих циклах структура полимера стабилизируется. Гистерезис такого типа наблюдался в транскартине и был объяснен изменением концентрации поглощенного в образце кислорода [13].

Зависимости тока от температуры, снятые при повторных циклах, приведены на рис. 3. Они показывают, что проводимость экспоненциально зависит от температуры, причем энергия активации этого процесса составляет $\sim 1.3 \text{ эВ}$ для РАА и 1.5 эВ для (РАА-La^{3+}) .

На слоях 20–40 мкм величина проводимости при комнатной температуре составляла $\sim 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При столь низкой проводимости люминесцентных полимеров большая плотность тока и высокая интенсивность излучения в люминесцентных диодах достигаются за счет инжекционных токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ). Для протекания ТОПЗ необходимо, чтобы весь заряд $q = CU$, возникающий на электродах образца, имеющего емкость C , входил в образец при приложении к электродам напряжения U . Величина ТОПЗ в твердом теле без ловушек или с ловушками, характеризуемыми дискретным уровнем, определяется зависимостью [14].

$$I = 8\epsilon\mu U^2/9L^3,$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость, μ — подвижность, L — толщина образца.

Величина этих токов сильно зависит от толщины. Поэтому типичная толщина слоя полимера в электролюминесцентных диодах составляет всего 0.1 мкм. В тонких слоях сопряженных полимеров в области сильных полей часто наблюдается квадратичная зависимость тока от напряжения, характерная для ТОПЗ [15].

В слоях полиамидокислоты и ее комплексов толщиной $\sim 0.1 \text{ мкм}$, как видно из рис. 4, наблюдаются нелинейные ВАХ, которые могут быть представлены

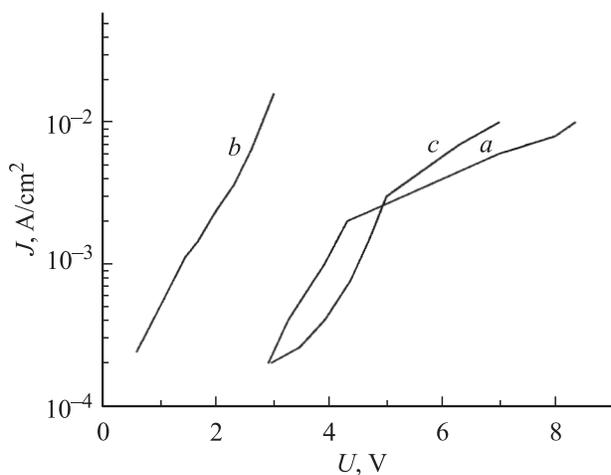


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики пленок полиамидокислоты (a) и ее металл-полимерного комплекса с Tb^{2+} (b, c) до порогового напряжения. Толщина, мкм: a — 0.2, b — 0.1, c — 0.16.

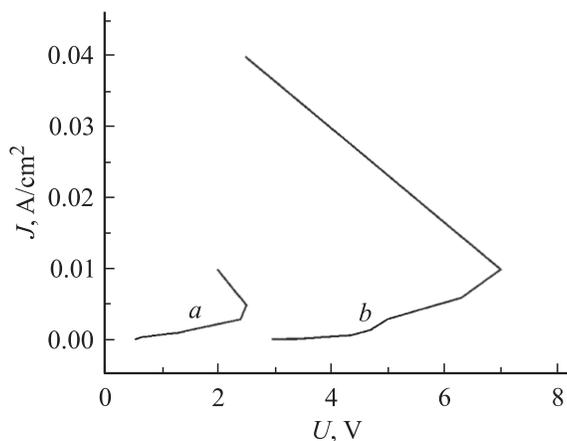


Рис. 5. S-образные вольт-амперные характеристики пленок металл-полимерного комплекса полиаминокислоты с Tb^{2+} . Толщина, мкм: *a* — 0.1, *b* — 0.16.

экспоненциальной зависимостью плотности тока от напряжения $J(U)$. Причина нелинейности ВАХ в тонких слоях полимеров может быть связана с наличием ТОПЗ. В случае ТОПЗ экспоненциальная зависимость наблюдается в полупроводниках при наличии захвата носителей заряда на локализованные состояния, распределенные равномерно по энергии [16]. Более крутая зависимость при меньших напряжениях (рис. 4, кривые *a, c*) может быть обусловлена влиянием контактов. Возрастание тока ограничивалось электрическим пробоем или проявлением токовой неустойчивости, приводящей к S-образной вольт-амперной характеристике. Пороговое напряжение и плотность тока в слоях толщиной 0.1–0.2 мкм составляют 3–8 В и $(2-1) \cdot 10^{-2}$ А/см² соответственно. Полученная величина плотности тока сравнима с плотностью тока в слоях сопряженных полимеров, составляющей при тех же самых напряжениях 10^{-2} – 10^{-1} А/см² [15]. Однако пленки сопряженных полимеров выдерживают значительно более высокие поля, что позволяет получать в них токи ~ 10 А/см² [17].

S-образные ВАХ тонких слоев металл-полимерного комплекса с Tb в предельных полях представлены на рис. 5. Наблюдаемая токовая неустойчивость сравнима по своим характеристикам с эффектом переключения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках [18,19]. Этот эффект заключается в быстром и обратимом переключении образца из высокоомного состояния в низкоомное. Токковые неустойчивости вызывают большой интерес как явления, которые можно использовать для коммутации напряжения и тока. Происхождение токовой неустойчивости в металл-полимерном комплексе может быть связано с электронно-тепловым переключением, механизм которого подробно рассмотрен в [20,21].

5. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что при введении в полиамидную кислоту тербия и лантана интенсивность фотолюминесценции возрастает почти на 40%. Появления собственных полос люминесценции лантаноидов при этом обнаружено не было. Интенсивность фотолюминесценции и величины инжекционных токов при сравнимых напряжениях полиамидокислоты, металл-полимерных комплексов лантаноидов на ее основе и электролюминесцентного сопряженного полимера PPV — величины одного порядка. Люминесцентные и электрические свойства полиамидокислоты и ее комплексов в сочетании с высокой термоустойчивостью позволяют считать их перспективными электролюминесцентными материалами. Недостатком их являются относительно низкие значения предельных полей, что требует значительного улучшения технологии получения тонких слоев этих материалов. Наблюдаемый гистерезис температурной зависимости проводимости свидетельствует об изменении концентрации поглощенного газа и, возможно, структуры материалов при изменении температуры. Нам известно, что подобные явления также имеют место в сопряженных полимерах. Они требуют самого внимательного дальнейшего изучения, поскольку, влияя на электрические и оптические свойства органических полупроводников, могут определять возможность их практического использования.

Работа выполнялась при поддержке Санкт-Петербургского научного центра РАН и Центра коллективного пользования МГУ.

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 (1998).
- [3] E. Lebedev, Th. Dittrich, V. Petrova-Koch, S. Karg, W. Brutting. *Appl. Phys. Lett.*, **71** (18), 2686 (1997).
- [4] Э.А. Лебедев, М.Я. Гойхман, М.Е. Компон, В.Х. Кудрярова, И.В. Подешво, Е.И. Теруков, В.В. Кудрявцев. *ФТП*, **37** (7), 844 (2003).
- [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. Tobita, M. Arakawa, I. Tanaka. *J. Phys. Chem.*, **88**, 2697 (1984).
- [7] S. Tobita, M. Arakawa, I. Tanaka. *J. Phys. Chem.*, **89**, 5649 (1985).
- [8] S. 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).
- [9] S.I. Weissman. *J. Chem. Phys.*, **10**, 214 (1942).

- [10] S. Klink, G.A. Hebbink, L. Grave, F.C.J.M. van Veggel, D.N. Reinhoudt. *J. Appl. Phys.*, **86** (3), 1181 (1999).
- [11] J. Steemers, W. Verboom, D.N. Reinhoudt, T.D. van der Tol, J.W. Vtrhoeven. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9408 (1995).
- [12] S. Sato, M. Wada. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 1955 (1970).
- [13] B. Rosenberg. *J. Chem. Phys.*, **34**, 812 (1961).
- [14] M.A. Lampert, P. Mark. *Current Injection in Solids* (Academic, N.Y., 1970).
- [15] S. Karg, M. Meier, W. Riess. *J. Appl. Phys.*, **82** (4), 1951 (1997).
- [16] I.L. Hartke. *Phys. Rev.*, **125**, 1177 (1962).
- [17] S. Forero, P.H. Nguen, W. Brutting, M. Schwoerer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 1769 (1999).
- [18] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев. *РЭ*, **8**, 2097 (1963).
- [19] S.R. Ovshinsky. *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 1450 (1968).
- [20] Э.А. Лебедев, М.Я. Гойхман, К.Д. Цэндин, И.В. Подешво, И.Е. Теруков, В.В. Кудрявцев. *ФТП*, **38** (9), 1115 (2004).
- [21] К.Д. Цэндин, Э.А. Лебедев, А.Б. Шмелькин. *ФТТ*, **47** (3), 427 (2005).

Редактор Л.В. Шаронова

Luminescence and electroconductivity of polyamic acid and its La, Tb complexes

*E.A. Lebedev, M.Ja. Goikhman**, *D.M. Zhigunov*⁺,
*I.V. Podeshvo**, *V.V. Kudryavtsev**, *V.Ju. Timoshenko*⁺

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

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

⁺ Faculty of Physics,
M.V. Lomonosov Moscow State University,
119992 Moscow, Russia

Abstract The photoluminescence from organic semiconductors polyamic acid (PAA) and polyamic acid lanthanide complexes have been studied. On introduction of lanthanum and terbium to PAA the photoluminescence intensity enhances by 40%. The metal-polymer complexes show no characteristic bands of lanthanum and terbium photoluminescence. The temperature dependences of conductivity and current-voltage characteristics for layers from 40 to 0.1 μm thick were studied. The particularity of electrical properties is the conductivity hysteresis at increasing and decreasing of the temperature. A significant deviation of the current-voltage characteristics from linearity caused by injection current was observed for layers 0.1–0.2 μm thick. The breakdown voltage and limited current for that layers are 3–7 V and $(2-1)10^{-2} \text{ A/cm}^2$, respectively. The obtained current is comparable with the current density at the same voltage for conjugated polymers.