

Светочувствительные свойства металлосодержащих полидисалицилиденазаметинов

© Е.Л. Александрова, А.Г. Иванов*[¶], Н.М. Геллер*,
Л.Б. Надеждина*, 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 1 апреля 2008 г. Принята к печати 9 апреля 2008 г.)

Изучены светочувствительные свойства новых металлосодержащих полидисалицилиденазаметинов. Показано, что свойства полимеров определяются природой атома металла (энергией его сродства к электрону A_a и ионным радиусом r_i), включенного в „неклассическое“ полисопряжение. Светочувствительность $S_{0.1}$ изученных полимеров находится на уровне $10^5 \text{ см}^2/\text{Дж}$, квантовый выход фотогенерации свободных носителей заряда $\eta \approx 0.10-0.15$, что соответствует уровню нашедших применение в оптоэлектронике металлорганических комплексов.

PACS: 78.55.Kz, 78.66.Qn, 07.68.+m

1. Введение

Известно, что для возникновения у полимеров фотопроводящих свойств необходимо: во-первых, наличие светочувствительности, т.е. фотоактивного поглощения макромолекулами света, инициирующего эффективное образование свободных носителей заряда с высоким квантовым выходом фотогенерации η . Во-вторых, наличие в полимерной цепи системы полисопряжения, что обеспечивает электропроводящие свойства полимера и возможность транспорта генерированных светом носителей заряда.

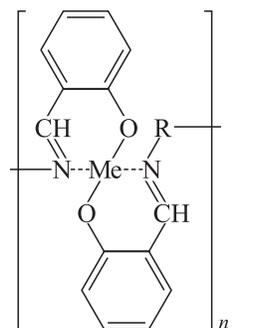
Таковыми свойствами обладают, например, кристаллические металлофталоцианины, с близким к единичному квантовым выходом η [1,2], а также полимеры на основе металлорганических комплексов [3] и наноккомпозиты комплексов металлов в кремнеземной матрице, имеющие $\eta = 0.05-0.2$ [4,5]. Как нами было показано ранее [6], такими свойствами обладают и полисалицилиденазаметины на основе Si, близкие по своей структуре к металлорганическим комплексам.

В данной работе выполнено исследование светочувствительных свойств полисалицилиденазаметинов с атомами различных металлов (Cu, Co, Ni, Fe и др.) в основной цепи.

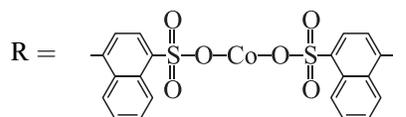
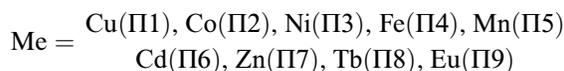
2. Объекты и методы исследования

Объектами исследования были выбраны металлосодержащие полидисалицилиденазаметины со следующи-

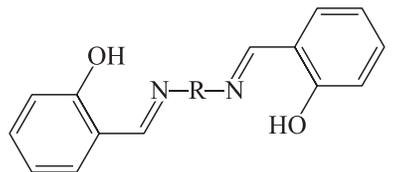
ми структурными формулами:



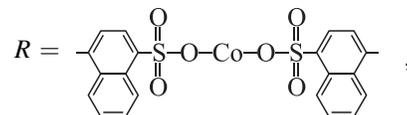
где



Металлосодержащие полимеры получали по описанной ранее методике [7] из дисалицилиденазаметинов:



где



и ацетатов соответствующих металлов.

[¶] E-mail: alexey.ivanov@bk.ru

Полимер	Металл	$r_i, \text{Å}$	$A_a(I_d), \text{эВ}$	$\lambda_{\text{max}}, \text{эВ}$		$S_{0.1}^{\text{int}}, (\text{лк} \cdot \text{с})^{-1}$	η	r_t	η_0
				УФ	видимая				
П1	Cu	0.98	1.228 (7.8)	4.22 3.41	2.23 2.01	$8.9 \cdot 10^{-3}$	0.10	3.2	0.23
П2	Co	0.78	0.163 (7.8)	3.99 3.56	2.13 1.90	$5.1 \cdot 10^{-3}$	0.07	3.0	0.12
П3	Ni	0.74	0.661 (7.6)	4.25 3.80	2.22 2.01	$3.5 \cdot 10^{-3}$	0.05	2.8	0.09
П4	Fe	0.80	0.128 (7.7)	4.41 3.86	2.18 1.95	$1.2 \cdot 10^{-2}$	0.13	3.0	0.18
П5	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
П6	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
П7	Zn	0.83	0.09 (7.3)	3.69 3.42	2.17 —	$9.1 \cdot 10^{-4}$	0.02	2.4	0.05
П8	Tb	0.89	— (6.7)	3.72 3.46	2.18 —	$< 2 \cdot 10^{-4}$	0.01	—	—
П9	Eu	0.97	— (5.6)	3.70 3.52	2.17 —	$< 2 \cdot 10^{-4}$	< 0.01	—	—

Измерение светочувствительности $S_{0.1}$ и квантового выхода фотогенерации свободных носителей заряда η выполнены в электрофотографическом (ЭФ) режиме по методике [8,9] в спектральной области 400–700 нм при напряженности электрического поля $E = (0.2-0.1) \cdot E_0$, где E_0 — предельная напряженность поля для данного материала при $T = 300$ К. Светочувствительность $S_{0.1}$ определена по критерию спада поверхностного потенциала слоя V на 10% от начальной величины, т.е. $\Delta V/V = 0.1$.

Интегральная светочувствительность $S_{0.1}^{\text{int}}$ измерена при освещении образца галогеновой лампой КГМ-300 (мощность 300 Вт). Используя модель Онзагера [10], принятую для описания процесса фотогенерации в органических полупроводниках [2], по наклону полевой зависимости

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

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.

Для ЭФ-измерения $S_{0.1}$ и η образцы наносили методом центрифугирования из 25–35 масс % раствора на стеклянные подложки с прозрачным проводящим слоем $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$. Толщина слоев d составляла 1–3 мкм.

Спектры поглощения получены на спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне длин волн 200–700 нм в растворе метилового спирта или в пленках, приготовленных для ЭФ-измерений.

3. Результаты

Спектры поглощения изученных полимеров характеризуются интенсивными полосами в УФ-области спектра 240–390 нм и менее интенсивным поглощением в видимой части спектра (рис. 1, таблица).

Как видно из рис. 1, переход от мономера к полимеру изменяет интенсивность полос поглощения (рис. 1, кривая 1) и для большинства металлосодержащих полимеров характеризуется смещением интенсивной длинноволновой полосы поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 350$ нм), отвечающей переходу в салицилиденазометиновом хромофоре, в коротковолновую часть спектра (рис. 1, кривые 2–4, 7–9), а для полимеров с Cu и Cd (П1 и П6) —

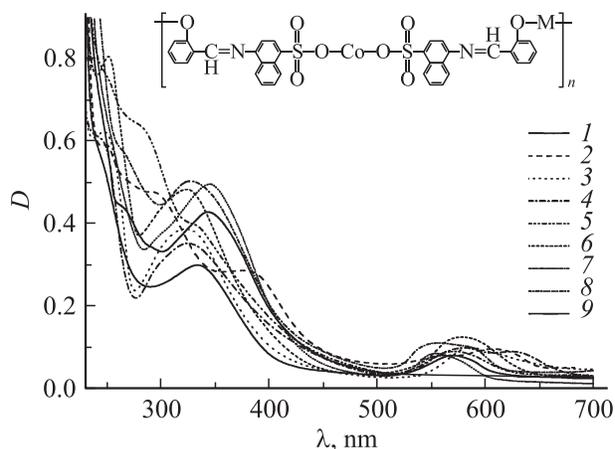


Рис. 1. Спектры поглощения полимеров и мономера.

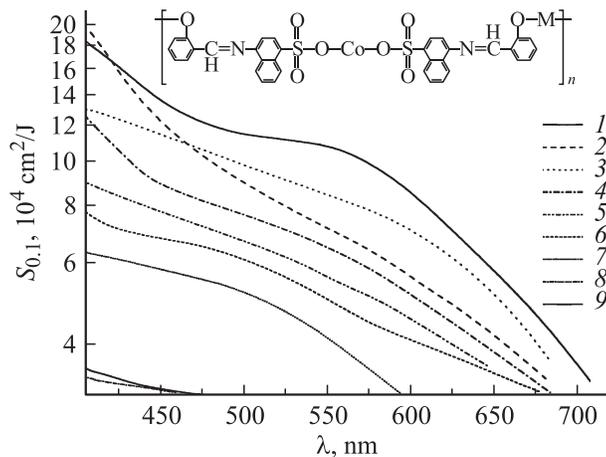


Рис. 2. Спектры светочувствительности полимеров.

в длинноволновую часть (рис. 1, кривые 5, 6). Для полисалицилиденазометинов наблюдаются две полосы поглощения, различающиеся по энергии на ~ 0.5 эВ для полимеров с Mn, Ni, Co, Fe (П2–П5) и ~ 0.8 эВ для Cu и Cd (П1 и П6). Минимальное различие в энергиях полос поглощения (~ 0.25 эВ) наблюдается для Tb- и Zn-содержащих полимеров. Максимум поглощения в интервале 540–650 нм обусловлен формированием в полимере комплексов с переносом заряда (КПЗ) с участием атомов металла. Как и в случае поглощения в УФ-области, для него характерна зависимость энергии $\hbar\omega$ от энергии сродства к электрону атома металла A_a , а следовательно, и потенциала ионизации I_d (антибатная зависимость), и наличие двух полос, различающихся по энергии $\hbar\omega$ на ~ 0.2 – 0.3 эВ. Следует отметить, что характер спектров поглощения коррелирует со спектрами наиболее изученного класса металлоорганических соединений — металлофталоцианинов. В частности, наличие двух полос, различающихся по энергиям на 0.25 эВ, характерно для металлофталоцианинов Co, Ni и Cu [1,2].

Спектры светочувствительности $S_{0,1}$ ($S_{0,1} \propto \alpha \cdot \eta$, где α — коэффициент поглощения, η — квантовый выход фотогенерации носителей заряда (свободных электронов)) металлосодержащих полисалицилиденазометинов, приведены на рис. 2. Из спектров $S_{0,1}(\lambda)$ видно, что максимальной светочувствительностью обладает Cu-содержащий полимер (П1) (рис. 2, кривая 1) и $S_{0,1}$ минимальная для полимеров, содержащих редкоземельные металлы (П8 и П9) (рис. 2, кривые 8, 9). Полученные закономерности коррелируют с зависимостями $S(\lambda)$ и $\eta(\lambda)$, найденными для металлофталоцианинов металлов, полимерных металлоорганических комплексов и нанокомпозитов на основе комплексов металлов, химически связанных с кремнеземной матрицей [3–5].

Полученные результаты хорошо согласуются с закономерностями конкурирующего с фотогенерацией носи-

телей заряда процесса люминесценции, обнаруженными ранее для ряда металлосодержащих полимеров [11]. Интенсивность, определяемая квантовым выходом люминесценции $\eta_{lum} = 1 - \eta$ в ряду металлоорганических полимеров, возрастает при переходе от Co к Cu, Ni и Cd, что антикоррелирует с установленными закономерностями процесса фотогенерации свободных носителей заряда.

Как следует из данных, приведенных в таблице, величины $S_{0,1}$ и η зависят не только от 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). Видно, что радиус r_t увеличивается по мере возрастания ионного радиуса металла и максимален для полимеров с Cd (П6), имеющим наибольшее значение r_i . Поэтому Cd-содержащие полимеры, несмотря на низкие значения A_a (высокие значения I_d), имеют относительно высокие значения $S_{0,1}$ и η , обусловленные большим радиусом r_t .

Полученные результаты могут быть объяснены в рамках миграционной модели онзагеровской фотогенерации [8], в соответствии с которой образование носителей заряда при поглощении фотона, как и в молекулярных кристаллах [12], происходит в две стадии. На первой стадии (структурочувствительной) в результате поглощения фотона происходит перенос связанного электрона с донорной группы (азометиновой) на акцепторную группу (атом металла) внутри молекулы комплекса на расстояние $r_{DA} \approx r_i$ с последующим переносом по цепи на расстояние r_t и локализацией дырки на фенилазометиновом фрагменте, на котором образуются термализованные кулоновски связанные электронно-дырочные пары.

Дальнейшее разделение образовавшихся пар во внешнем электрическом поле происходит согласно модели термополевой диссоциации Онзагера [10].

Таким образом, в результате исследования светочувствительных свойств новых металлосодержащих полидисалицилиденазометинов было показано, что свойства полимеров определяются природой атома металла (его A_a и r_i), включенного в „неклассическое“ полисопряжение. Светочувствительность $S_{0,1}$ изученных полимеров составляет примерно 10^5 см²/Дж, квантовый выход фотогенерации свободных носителей заряда $\eta = 0.10$ – 0.15 , что соответствует уровню нашедших применение в оптоэлектронике полимерных металлоорганических комплексов, но уступают по характеристикам светочувствительности металлофталоцианинам — „классическим“ металлоорганическим комплексам. Исходя из структуры полимеров и первых оценочных экспериментов можно ожидать повышения значений квантового выхода фотогенерации свободных носителей заряда в 2–3 раза, что позволит выйти на значения фотофизических характеристик уровня фталоцианинов и откроет перспективы использования данных полимеров в качестве ЭФ-регистрирующих сред и фотовольтаических ячеек солнечных элементов.

Список литературы

- [1] Е.Л. Александрова. ФТП, **41** (12), 1466 (2007).
- [2] Е.Л. Александрова. ФТП, **38** (10), 1153 (2004).
- [3] Е.Л. Александрова, М.Я. Гойхман, И.В. Подешво, В.В. Кудрявцев. ФТП, **39** (5), 880 (2005).
- [4] Е.Л. Александрова, Н.Н. Химич. ФТП, **38** (11), 1321 (2004).
- [5] Е.Л. Александрова, А.В. Здравков, В.А. Авсеев, Н.В. Никоноров, Н.Н. Химич. Опт. и спектр., **103** (4), 592 (2007).
- [6] Е.Л. Александрова, А.Г. Иванов, Н.М. Геллер, Л.Б. Надеждина, В.В. Шаманин. ФТП, **42** (10), (2008).
- [7] А.Г. Иванов, Н.М. Геллер, Е.Л. Александрова, А.В. Грибанов, В.В. Шаманин. Высокомолекуляр. соединения, (2008).
- [8] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. Опт. и спектр., **64**, 1047 (1988).
- [9] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин. *Сенсибилизированный фотоэффект* (М., Наука, 1980).
- [10] L. Onsager. Phys. Rev. Lett., **19**, 554 (1934).
- [11] В.В. Родэ, Л.И. Некрасов, А.П. Терентьев, Е.Г. Рухадзе. Высокомолекуляр. соединения, **4**, 1557 (1962).
- [12] Э.А. Силиньш, М.В. Курик, В. Чапек. *Электронные процессы в органических кристаллах* (Рига, Зинатне, 1988).

Редактор Л.В. Беляков

Sensitive properties of metal containing polydisalicylidene azomethynes

E.L. Alexandrova, A.G. Ivanov, N.M. Heller*,
L.B. Nadezhdina*, V.V. Shamanin*

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

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

Abstract Photophysical properties of new non-classical polyconjugated metal containing polydisalicylidene azomethynes have been investigated. It was shown that properties of polymers depend on azomethyne structure and nature of metal atom. The mechanism of photogeneration of free charge carrier has been proposed. Photosensitivity ($S_{0,1}$) of polymers is $10^5 \text{ cm}^2/\text{J}$, quantum yield of free charge carrier photogeneration (η) is 0.10–0.15.