

УДК 541.64:539.37

## ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИГИДРОКСИАМИНОЭФИРОВ С АЛЮМИНИЕМ<sup>1</sup>

© 1995 г. Е. И. Мальцев\*, М. А. Брусенцева\*, В. А. Колесников\*, А. В. Ванников\*,  
А. В. Аникеев\*\*, Л. И. Костенко\*\*

\* Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук  
117071 Москва, Ленинский пр., 31

\*\* Институт физико-органической химии и углехимии Академии наук Украины  
340114 Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

Поступила в редакцию 20.09.94 г.

Изучены электролюминесцентные и фотолюминесцентные свойства полимерных слоев на основе полигидроксиаминоэфиров. Установлено образование полимерных комплексов между полигидроксиаминоэфиром и алюминием при вакуумном напылении металла. Получены спектры электролюминесценции и вольт-амперные характеристики слоев полимерных комплексов. Из полученных данных следует, что электролюминесцирующие материалы на основе указанных полимерных комплексов, в отличие от известных молекулярно дипированных полимерных систем, позволяют получать электролюминесцентные слои на основе только высокомолекулярных компонентов с гомогенным распределением центров люминесценции.

### ВВЕДЕНИЕ

Явление электролюминесценции в полимерах [1] вызывает большой интерес в связи с перспективой его практического использования. По сравнению с неорганическими полупроводниками, нашедшими широкое применение в изготовлении различных электролюминесцентных устройств, полимерные органические материалы имеют ряд важных преимуществ. Так, появляется возможность изготовления светоизлучающих дисплеев и люминесцирующих поверхностей различной формы на гибких подложках, работающих при низких приложенных потенциалах. При этом адгезия и механические свойства электролюминесцентных полимерных слоев значительно лучше, а стоимость меньше, чем при использовании неорганических материалов.

Полимерные электролюминесцентные устройства являются многослойными структурами, генерация излучения в которых происходит в светоизлучающем слое в результате рекомбинации инжектированных из соответствующих электродов дырок и электронов. Известно и подробно изучено два типа систем на основе органических материалов, в которых наблюдается электролюминесценция. В первом случае это макромолекулярные соединения с ненасыщенными связями в основной цепи, к которым относятся поли-*n*-фенилен [2], поли-*n*-фениленвинилен и его фенилзаме-

щенные производные [3 - 9], сополимеры полифениленвиниленов [10], полиалкилиофины [11, 12], а также олиготиофен [13]. Общим для всех является наличие  $\pi$ -сопряженной структуры связей нескольких соседних звеньев в макромолекуле. Ко второй категории относятся материалы на основе хорошо известных полимеров (ПММА, поливинилкарбазол), дипированных органическими красителями или комплексами металлов [14 - 16], получаемые непосредственно поливом из раствора, либо вакуумным напылением низкомолекулярных органических соединений [17, 18]. В настоящей работе изложены результаты исследования спектральных и электрических свойств слоев полигидроксиаминоэфиров (ПГАЭ), где впервые наблюдалась электролюминесценция полимерных комплексов ПГАЭ с алюминием.

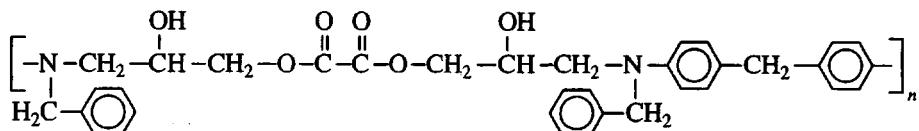
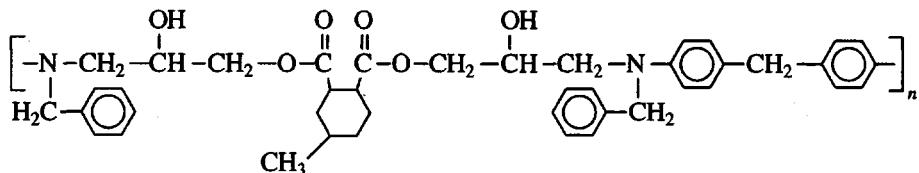
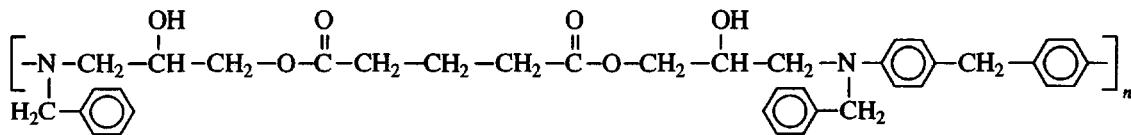
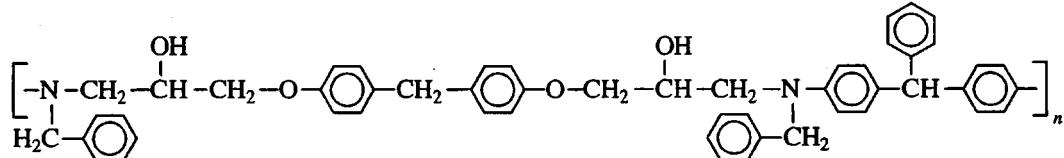
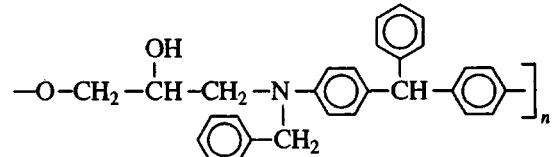
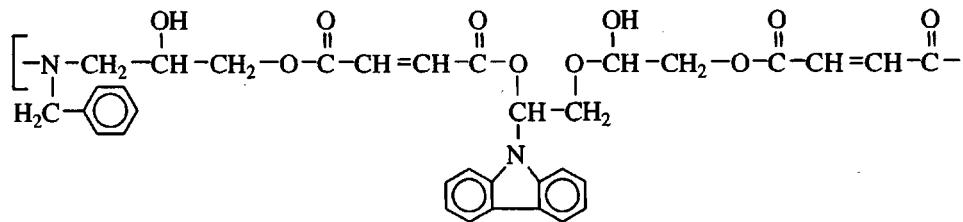
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали образцы, представляющие собой многослойные структуры (рис. 1а). В качестве инжектирующего дырки положительного электрода использовали прозрачный электропроводящий слой  $\text{SnO}_2$  на стеклянной подложке с электрохимически нанесенным на нем слоем полианилина, способствующим увеличению эффективности инъекции положительных носителей заряда в светоизлучающем слое. Далее формировали рабочий слой из ПГАЭ либо путем полива из раствора хлороформа в атмосфере инертного газа, либо методом вакуумного напыления. Толщина слоя составляла  $1.2 \pm 0.2$  мкм. Верхним инжектирующим электро-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5703) и Международного научно-технического центра (грант 0.15-РР).

ны электродом являлся слой металлического алюминия, нанесенного методом вакуумного напыления. Основные результаты получали на образцах с площадью металлических электродов 6  $\text{мм}^2$ . ПГАЭ предварительно очищали путем

многократного переосаждения из раствора в дважды перегнанном хлороформе хроматографически чистым циклогексаном. В работе использовали ПГАЭ, имевшие следующее строение:

ПГАЭ-I ( $M_n = 800 \pm 100$ )ПГАЭ-II ( $M_n = 1800 \pm 300$ )ПГАЭ-III ( $M_n = 1100 \pm 100$ )ПГАЭ-IV ( $M_n = 3000 \pm 600$ )ПГАЭ-V ( $M_n = 1200 \pm 100$ )

Генерацию люминесценции в светоизлучающем слое осуществляли путем приложения к образцу напряжения. Измерительная схема установки (рис. 1б) включала генератор импульсов напряжения (Г5-30А) (1), разделительную емкость (2), нагрузочный резистор (3), образец (4) и регулируемый источник постоянного напряжения от 0 до 300 В (Б5 - 50) (5). Образцы исследо-

вали как в режиме постоянного тока, так и при подаче импульсного напряжения. В последнем случае предварительно подавалось постоянное напряжение смещения  $U_0$  от 1 до 70 В (рис. 1в), на которое накладывалось импульсное напряжение с амплитудой  $U_{\max}$  (1 - 30 В). Длительность импульсов  $t_{\text{имп}}$  и период повторения  $T$  изменяли от 100 мкс до 1 мс. Величины задаваемых парамет-

ров  $U_0$ ,  $U_{\max}$ ,  $t_{\text{имп}}$  и  $T$  определяли конкретными условиями эксперимента. С целью устранения возможного влияния кислорода измерения проводили в атмосфере инертного газа. Для этого образцы помещали в наполненный газообразным азотом специальный контейнер, смонтированный в кюветном отделении спектрофлюориметра модели "Hitachi-850". Спектры фото- и электролюминесценции записывали при комнатной температуре. Абсолютные значения интенсивности измеряли устройством на основе полупроводникового фотоприемника ФД-24.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПГАЭ, синтез которых был впервые выполнен авторами работ [19, 20], подробно исследовали в качестве основных компонентов в полимерных светочувствительных системах для электрофотографии [21 - 23], а также как фоторезисты [24], фотопреобразователи [25] и просто фотопроводящие полимеры [26, 27]. Характерным для них является наличие дырочного транспорта, на эффективность которого, как было показано в работе [27], практически не влияют структура и состав эфирных фрагментов в цепи. Транспортными центрами являются ароматические аминогруппы, включенные в основную цепь полимера, а движение дырок осуществляется переносом электрона между нейтральной и заряженной (катион-радикал) аминогруппами. Отмечалось сходство транспортных свойств этих соединений с хорошо изученным поливинилкарбазолом [27]. При этом подчеркивалось, что полимерные пленки на основе ПГАЭ обладают лучшими физико-механическими свойствами.

При изучении электрофизических свойств многослойных систем, включающих ПГАЭ различного строения и состава, нами была обнаружена электролюминесценция и зарегистрированы ее спектры, представленные на рис. 2 - 4. Как видно, форма и положение максимумов спектров фотолюминесценции исследованных полимеров не согласуется с соответствующими характеристиками их спектров электролюминесценции, хотя в других известных системах такое соответствие как правило соблюдается. В случае систем на основе ПГАЭ следовало ожидать сходства либо совпадения по форме и положению максимумов  $\lambda_{\max}$  их спектров электро- и фотолюминесценции со спектром фотолюминесценции молекул дифениланилина, который является ближайшим низкомолекулярным аналогом азотсодержащих дырочных транспортных центров в названных макромолекулах. Однако, как видно в частности на примере системы с ПГАЭ-II (рис. 3), такого соответствия не наблюдается. Установлено также, что в отсутствие слоя ПГАЭ, т.е. когда катодный материал находится в контакте с полианилином,

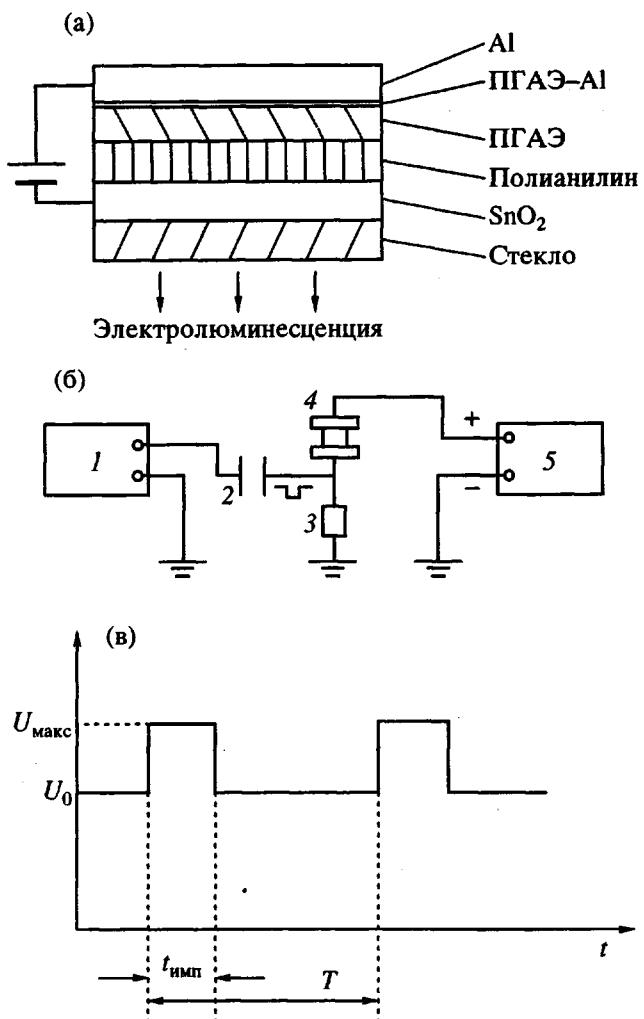
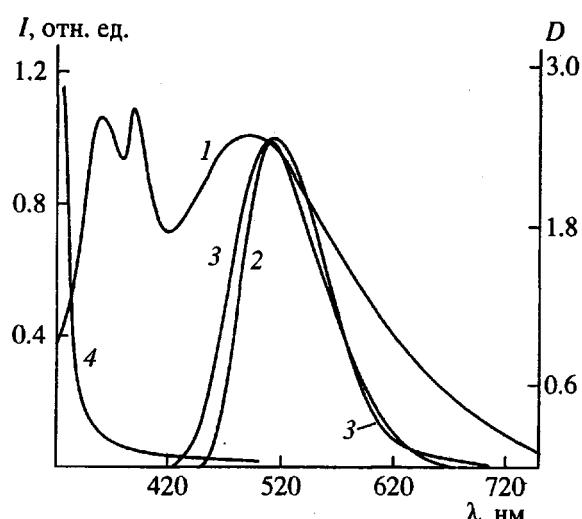


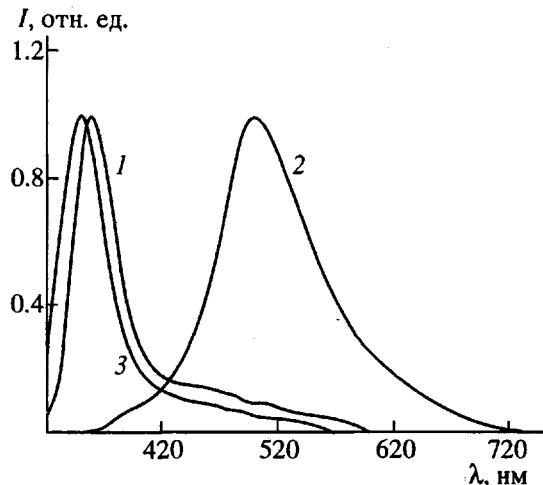
Рис. 1. Образец многослойной полимерной системы с электролюминесцентным слоем на основе ПГАЭ-Ал (а); электрическая схема подачи напряжения на электролюминесцентное устройство (б); форма импульсов напряжения, подаваемых на электролюминесцентное устройство (в). Пояснения в тексте.

электролюминесценции не наблюдается. Кроме того, электролюминесценция отсутствовала при использовании вместо алюминия металлов с меньшими значениями работы выхода (Ga, In).

Совокупность полученных в работе данных об электролюминесценции слоев ряда ПГАЭ различного строения позволяет заключить, что для генерации свечения в этих системах необходимо выполнение двух условий: присутствие в основной цепи полимера молекулярного фрагмента  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}_1)-\text{R}_2-$ , где  $\text{R}_1 = -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , а  $\text{R}_2 = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ , и наличие контакта светоизлучающего слоя с металлическим алюминием в качестве катодного материала. Полученные спектры электролюминесценции у исследованных полимерных структур I - V по форме и положению



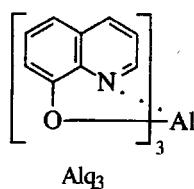
**Рис. 2.** Спектр флюоресценции слоя ПГАЭ-І на кварцевой подложке при возбуждении излучением с  $\lambda = 300$  нм (1); спектр электролюминесценции комплексов ПГАЭ-І-Al, наблюдаемый у электролюминесцентного устройства со слоем ПГАЭ-І, полученным методом полива из раствора (2); спектр электролюминесценции слоев ПММА, dopированного комплексами *трис*-(гидроксихинолина)алюминия, в присутствии ароматических диаминов в качестве транспортных центров [29] (3); спектр оптического поглощения ПГАЭ-І в растворе хлороформа (5.4 мг/мл) (4).



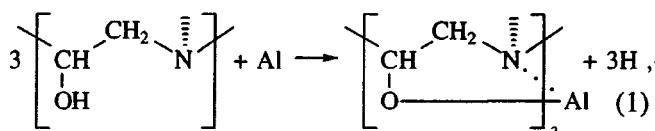
**Рис. 3.** Спектр флюоресценции дibenзиланилина в матрице ПК. Образец приготовлен методом полива на кварцевую подложку раствора ПК в хлороформе (100 мг/мл) при концентрации ДБА 10 мг/мл (1); спектр электролюминесценции комплексов ПГАЭ-II-Al (2); спектр флюоресценции слоя ПГАЭ-II на кварцевой подложке при воздействии излучения с  $\lambda = 300$  нм (3).

максимума полосы практически совпадают (рис. 2 - 4) со спектрами фото- и электролюминесценций, которые наблюдаются в светоизлучающих слоях, включающих молекулы комплекса

*трис*-(8-оксихинолина)алюминия ( $\text{Alq}_3$ ) в полимерном связующем [28, 29].

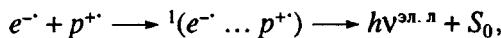


Эти комплексы, имея высокие значения квантовой эффективности, служат в качестве центров люминесценции в известных полимерных системах. Учитывая свойства и особенности поведения изученных электролюминесцентных слоев, а также химический состав и структуру общего для всех ПГАЭ азотсодержащего фрагмента в основной цепи макромолекул, можно заключить, что при вакуумном напылении металла химически активные атомы алюминия взаимодействуют с ближайшими к азоту спиртовыми группами полимера. В результате металл замещает водород по реакции



образуя химическую связь с кислородом и координационную связь с азотом [30, 31], являющимся в данных электропроводящих средах еще и транспортным центром. Вероятность образования такого полимерного комплекса определяется как стерическими факторами, так и расстоянием между транспортными центрами и Al. Данные по морфологии ПГАЭ отсутствуют, однако наличие эффективного дырочного транспорта в них прямо указывает на близость пространственного расположения транспортных центров соседних макромолекул, т.е. необходимые для протекания такой реакции условия выполняются.

В силу самой методики получения полимерных комплексов Al, образующихся на границе катод-ПГАЭ, толщина их не должна превышать нескольких монослоев. Малая толщина светоизлучающего слоя обусловливает малую эффективность рекомбинации носителей тока ( $p^+$  и  $e^-$ ) и последующую фотоэмиссию в системе



где  $S_0$  – нейтральная молекула. Измеренная в работе величина яркости электролюминесценции у исследованных слоев не превышала 5 кд/м<sup>2</sup> при 30 В.

На рис. 5 представлены экспериментально полученные характерные зависимости интенсивности люминесценции и величины тока через образец в зависимости от приложенного напряжения в электролюминесцентных устройствах на основе

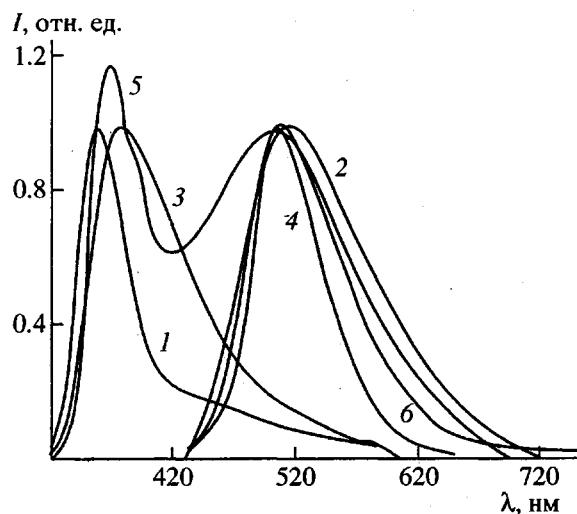


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции слоев ПГАЭ-III (1), ПГАЭ-IV (3), ПГАЭ-V (5) при возбуждении излучением с  $\lambda = 300$  нм, а также спектры электролюминесценции, наблюдавшиеся в электролюминесцентном устройстве у комплексов ПГАЭ-III-Al (2), ПГАЭ-IV-Al (4), ПГАЭ-V-Al (6).

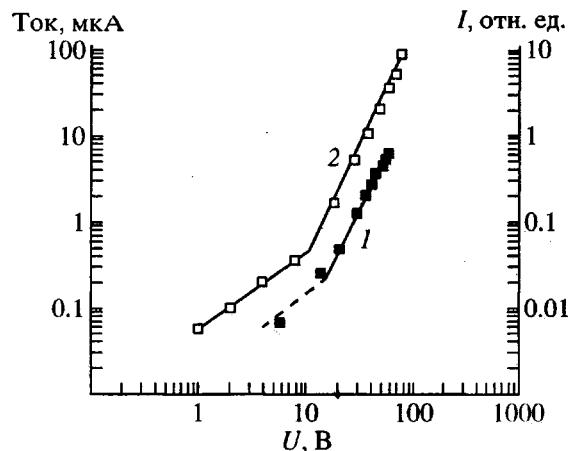


Рис. 5. Кривые зависимости интенсивности электролюминесценции (1) и величины тока (2) от приложенного напряжения в электролюминесцентном устройстве со светоизлучающим слоем на основе ПГАЭ.

ПГАЭ-Al. Установлено, что исследованные системы имеют слабо выраженную выпрямляющую вольт-амперную характеристику с коэффициентом выпрямления  $\sim 2$ . При подаче отрицательного потенциала к Al-электроду темновая вольт-амперная характеристика, как видно из рисунка, имеет линейный участок до значения подаваемого напряжения  $U \approx 10$  В. Затем следует участок степенной зависимости с показателем степени  $n = 2.5 \pm 0.5$ . Электролюминесценция в исследованных образцах наблюдалась, начиная с момента перехода от линейного к суперлинейному участку вольт-амперной характеристики.

Можно предположить, что при этом потенциале на Al-электроде начинается инжекция электронов в полимерный слой. Зависимость интенсивности электролюминесценции от прикладываемого напряжения также имеет степенной вид.

Таким образом, в работе показано, что в отличие от известных полимерных дopedированных электролюминесцентных систем, использующих в качестве доноров низкомолекулярные органические люминофоры, в том числе  $\text{Alq}_3$ , в случае комплексов ПГАЭ-Al возможно получение слоев, включающих только центры люминесценции, состоящие из атомов металла и полимерного компонента, с высокой эффективностью рекомбинации носителей. Последнее обеспечивается тем обстоятельством, что азотсодержащие фрагменты полимерной компоненты комплекса, играющие роль транспортных центров, одновременно служат центрами люминесценции. В отличие от полимерных дopedированных систем, описанных ранее, изученные комплексы ПГАЭ-Al справедливо рассматривать в качестве нового полимерного электролюминесцентного материала, макромолекулы которого не содержат полисопряженных звеньев в основной цепи.

Авторы выражают признательность О.Л. Грибковой, А.А. Некрасову и В.Ф. Иванову за проведение электрохимического синтеза инжектирующих слоев полианилина.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ванников А.В., Гришина А.Д., Новиков С.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 107.
2. Grem G., Leditzky G., Ulrich B., Leising G. // Adv. Mater. 1992. V. 4. № 1. P. 36.
3. Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burns P.L., Holmes A.B. // Nature. 1990. V. 347. № 6293. P. 539.
4. Braun D., Heeger A.J. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. P. 1982.
5. Burn P.L., Kraft A., Baigent D.R., Bradley D.D.C., Brown A.R., Friend R.H., Gymer R.W., Holmes A.B., Jackson R.W. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. 10117.
6. Burn P.L., Holmes A.B., Kraft A., Bradley D.D.C., Brown A.R., Friend R.H., Gymer R.W. // Nature. 1992. V. 356. № 6364. P. 47.
7. Braun D., Gustafsson G., McBranch D., Heeger A.J. // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. № 2. P. 564.
8. Zhang C., Braun D., Heeger A.J. // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. № 10. P. 5177.
9. Vannikov A.V., Saidov A.Ch. // Mendeleev Commun. 1993. P. 54.
10. dos Santos D.A., Quattrochi C., Friend R.H., Bredas J.L. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 4. P. 3301.
11. Ohmori Y., Uchida M., Muro K., Yoshino K. // Jpn. J. Appl. Phys. 1991. V. 30. P. L1938.
12. Ohmori Y., Morishima C., Uchida M., Yoshino K. // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 32L. P. 568.

13. Hosokawa C., Higashi H., Kusumoto T. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. № 25. P. 3238.
14. Fujiwara Y., Kawauchi T., Taniguchi H. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980. № 5. P. 220.
15. Fujiwara Y., Kawata I., Kawauchi T., Taniguchi H. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982. № 2. P. 132.
16. Fujiwara Y., Kawata I., Sugimoto H., Taniguchi H. // J. Organomet. Chem. 1983. V. 266. № 1. P. 35.
17. Tang C.W., VanSlyke S.A. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. № 12. P. 913.
18. Tang C.W., VanSlyke S.A., Chen C.H. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. № 9. P. 3610.
19. Hörhold H.-H., Klee J., Bellstedt K. // Z. Chem. 1982. V. 22. P. 166.
20. Klee J., Hörhold H.-H., Tanzer W., Fedtke M. // Angew. Makromol. Chem. 1987. B. 147. S. 71.
21. Opferman J., Hörhold H.-H., Markiewitz N., Pietsch H. // J. Inf. Rec. Mater. 1987. V. 15. P. 277.
22. Stolle Th., Pietsch H., Ebert I. // Acta Polymerica. 1987. B. 38. S. 340.
23. Vannikov A.V., Kryukov A.Yu. // J. Inf. Rec. Mater. 1990. V. 18. № 5. P. 341.
24. Vannikov A.V., Grishina A.D., Tedoradze M.G., Kostenko L.I., Anikeev A.V., Koblik I.V. // J. Mater. Chem. 1993. V. 3. № 7. P. 761.
25. Тамеев А.Р., Крюков А.Ю., Ванников А.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. P. 330.
26. Vannikov A.V., Tyurin A.G., Kryukov A.Yu., Zhuravleva T.S. // Mater. Sci. Forum. 1989. V. 42. P. 29.
27. Kryukov A.Yu., Pakhratdinov A.A., Vannikov A.V., Anikeev A.V., Kostenko L.I. // Chem. Mater. 1992. V. 4. № 1. P. 72.
28. Kido J., Hongawa K., Konda M., Nagai K., Okuyama K. // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. Pt 2. № 7B. P. L960.
29. Kido J., Kohda M., Okuyama K., Nagai K. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. № 7. P. 761.
30. Mole T., Jeffery E.A. // Organoaluminium Compounds. London: Elsevier. 1972. P. 106.
31. Henrickson C.H., Duffy D., Eyman D.P. // Inorg. Chem. 1968. V. 7. № 4. P. 1047.

## Electroluminescence of Polymeric Complexes Between Poly(hydroxyaminoethers) and Aluminum

E. I. Mal'tsev\*, M. A. Brusentseva\*, V. A. Kolesnikov\*,  
A. V. Vannikov\*, A. V. Anikeev\*\*, and L. I. Kostenko\*\*

\* Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, Moscow, 117071 Russia

\*\* Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry, Academy of Sciences of the Ukraine,  
ul. Rozy Luxemburg 70, Donetsk, Ukraine

**Abstract** – The electroluminescent and photoluminescent properties of polymeric films based on poly(hydroxyaminoethers) were studied. Vacuum deposition of aluminum onto these films leads to the formation of complexes between polymer and metal. The electroluminescence spectra and current–voltage characteristics of films with polymer–metal complexes were measured. It is concluded that electroluminescent materials based on these complexes, in contrast to the systems obtained by molecular doping, allow the electroluminescent films to be obtained that contain only high-molecular-mass components with homogeneously distributed emission centers.