

УДК 541.64:535.37

## ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ ФАЗУ J-АГРЕГАТОВ<sup>1</sup>

© 2000 г. Е. И. Мальцев\*, Д. А. Лышенко\*, Б. И. Шapiro\*\*,  
G. H. W. Milburn\*\*\*, J. Wright\*\*\*, М. А. Брусенцева\*, В. И. Берендеев\*\*\*\*,  
Б. В. Котов\*\*\*\*, А. В. Ваников\*

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

\*\*Научный центр “Научно-исследовательский и проектный институт  
химико-фотографической промышленности”  
125167 Москва, Ленинградский пр., 47

\*\*\* Department of Applied Chemical and Physical Sciences  
Napier University, 10 Colinton Road, Edinburgh EH 10 5DT, UK

\*\*\*\*Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова”  
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 06.04.99 г.

Принята в печать 02.08.99 г.

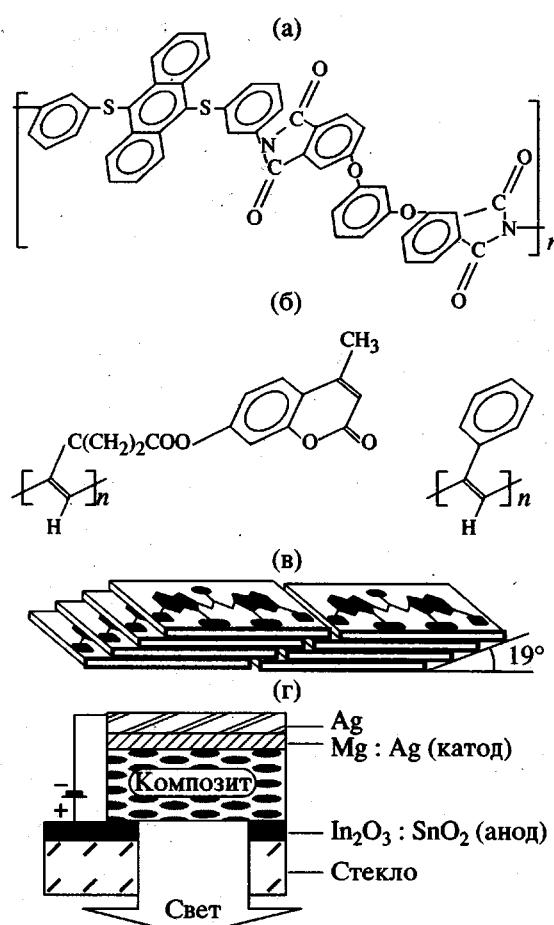
Исследованы электролюминесцентные свойства нового типа нанокомпозитов на основе ароматических полииimidов, содержащих J-агрегаты в виде нанокристаллической фазы агрегированной формы цианиновых красителей. Установлено, что спектр электролюминесценции у композитов имеет форму узкой интенсивной полосы с максимумом при 675 нм. Показано, что J-агрегаты данного типа являются эффективными акцепторами энергии экситонного возбуждения, и в их присутствии не наблюдается излучения как мономерной формы красителя, так и самого ароматического полииимида.

### ВВЕДЕНИЕ

Последние годы наблюдается повышенный интерес к изучению электролюминесцентных свойств полимерных материалов в связи с реальной возможностью создания низковольтовых плоских цветных дисплеев нового поколения [1]. Разработанные к настоящему времени высокомолекулярные электролюминесцентные структуры по своим рабочим характеристикам уже составляют серьезную конкуренцию неорганическим люминофорам, широко используемым в цветных электронно-лучевых приборах.

Одним из перспективных направлений в исследовании полимеров с электролюминесцентными свойствами, является разработка полимерных композитов на основе электроактивных высокомолекулярных структур, допированных наноразмерными частицами неорганических материалов с диэлектрическими или полупроводниковые свойствами ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$  и т.д.). Показано, что полимерные компоненты данного типа обладают рядом важных преимуществ по сравнению с недопированными структурами [2–8]. В частности, полимерные светоизлучающие структуры на основе подробно изученных производных полифениленвнилилена улучшают более чем в 100 раз свои яркостные свойства при введении в электроактивный слой наночастиц  $\text{SiO}_2$ . При этом сохраняются спектральные свойства, которые полностью определяются полимерной компонентой [2]. В отличие от

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32739а) и Международного научно-технического центра (грант 872).

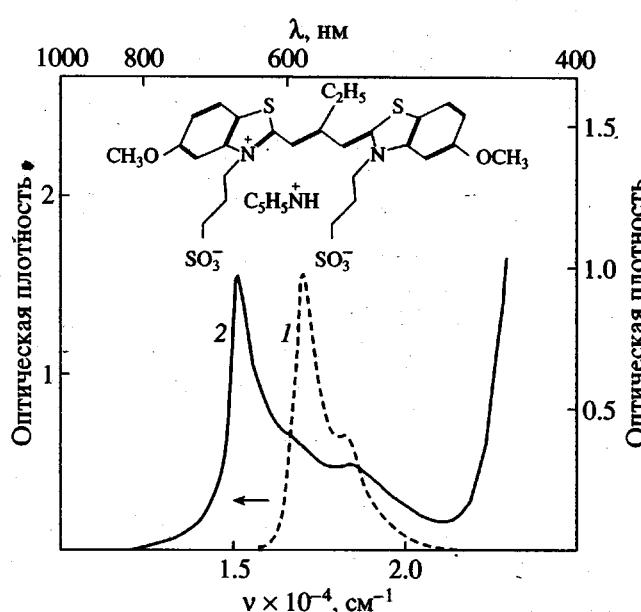


**Рис. 1.** Химическое строение ароматического полиимиды АПИ (а) и сополимера фенилацетиlena и 4-метилкумарин-4-пентеноата (б), строение J-агрегата ЦК-1 (в), электролюминесцентная структура, содержащая полимерный композит J-агрегатов (г).

полимерных композитов, содержащих аморфные неорганические наноразмерные компоненты, нами впервые получены и исследованы электролюминесцентные материалы, допированные нанокристаллами J-агрегатов цианиновых красителей (ЦК), хорошо известных в качестве эффективных люминофоров [9], а также спектральных сенсибилизаторов фотографических материалов [10].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поскольку одним из основных условий генерации электролюминесценции (ЭЛ) в полимерном слое является наличие у данного материала биполярного транспорта, нами в качестве электроактивной полимерной среды были выбраны изученные ранее [11–13] некоторые производные ароматических полиимидов (АПИ) (рис. 1а), а также сополи-



**Рис. 2.** Спектры оптического поглощения молекулярной формы люминофора ЦК-1 в растворе хлороформа ( $10^{-4}$  моль/л) (1) и тонкого слоя композита (600 нм) состава АПИ/J-агрегаты красителя ЦК-1 (2). На вставке – структура цианинового красителя.

мер фенилацетилены и 4-метилкумарин-4-пентеноата (рис. 1б). Основные результаты получены на АПИ, синтезированных из 9,10-бис-(*m*-аминофенилтио)антрацена и 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)бензола (АПИ-1) или диангидридов 2,2-бис[4-(3,4-дикарбоксифенокси)фенил]пропана (АПИ-2) [14, 15].

В качестве мономеров для получения нанокристаллической фазы J-агрегатов использовали пиридинивые соли 3,3'-ди( $\gamma$ -сульфопропил)-9-этил-5,5'-диметокситиакарбоцианина (ЦК-1) (рис. 2) и 3,3'-ди( $\gamma$ -сульфопропил)-9-этил-5,5'-дихлортиакарбоцианина (ЦК-2) с известными значениями окислительно-восстановительных потенциалов полуволн ( $E_{1/2}^{red} = -1.32$  В,  $E_{1/2}^{ox} = +0.68$  В для ЦК-1 и  $E_{1/2}^{red} = -1.12$  В,  $E_{1/2}^{ox} = +0.95$  В для ЦК-2). Значения  $E_{1/2}^{red}$  и  $E_{1/2}^{ox}$  измеряли в этаноле относительно насыщенного каломельного электрода – н.к.э. [10]. Основные результаты были получены для структур, содержащих J-агрегаты молекул ЦК-1. При формировании полимерных композитов, структура которых представлена на рис. 1в, брали навески

ЦК (0.1 мг) и порошка АПИ (1.0 мг), которые растворяли в хлороформе (150 мкл) при 60°C на воздухе. Далее раствор охлаждали до 19°C и выдерживали при этой температуре в течение 25 мин, после чего температуру раствора вновь повышали до 60°C. Процедуру повторяли многократно до тех пор, пока основное количество присутствующих молекул ЦК не переходило в кристаллическую фазу. Процесс роста концентрации J-агрегатов контролировали спектрофотометрически. Пленки композита, оставаясь прозрачными, приобретали характерную синюю окраску.

Полимерные светоизлучающие структуры представляли собой светодиоды (рис. 1в) с яркостью излучения около 100 кд/м<sup>2</sup> при 15 В, включающие тонкие слои композита заданной толщины (100–200 нм). В работе специально использовали однослойный вариант полимерных электроактивных светоизлучающих структур. Слои формировали в пылезащитном боксе на центрифуге из раствора хлороформа на прозрачном токопроводящем слое In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SnO<sub>2</sub> (ITO, анод), нанесенном на стеклянные подложки (Balzers) толщиной 1.0 мм. Верхним непрозрачным электродом (катодом) служил слой из смеси Mg : Ag, полученный сонапылением металлов при их термическом вакуумном испарении при давлении ниже  $5 \times 10^{-6}$  мм рт. ст. Спектры фотoluminesценции (ФЛ) и ЭЛ записывали на воздухе при комнатной температуре. Подробно эксперимент описан в работах [16, 17]. Полимерные светоизлучающие структуры хранили в вакууме при 10<sup>-4</sup> мм рт. ст. Следует отметить, что в течение некоторого времени при хранении в полимерном слое продолжался процесс формирования кристаллической фазы J-агрегатов.

Кривые изменения интенсивности ЭЛ во времени регистрировали путем подачи на образец одиночных прямоугольных импульсов напряжения с амплитудой от 10 до 50 В и длительностью от 10<sup>-7</sup>–10<sup>-1</sup> с (метод "pulse response"). Интенсивность излучения измеряли при длине волн, соответствующей максимуму полос ЭЛ. Использовали установку, включающую генератор импульсов Г5-54 и фотоприемники, с максимальной чувствительностью в красной (ФЭУ-83) и зеленой (ФЭУ-87) областях спектра. Временное разрешение установки  $\tau \leq 0.5$  мкс.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлен спектр оптического поглощения молекулярной формы люминофора ЦК-1 в растворе хлороформа (кривая 1) с максимумом при 590 нм, а также полоса поглощения тонкого слоя композита ( $\lambda_{\text{макс}} = 660$  нм) на основе АПИ (кривая 2), содержащего нанокристаллическую фазу J-агрегатов того же ЦК. Наличие у спектра поглощения композита плеча в области 590 нм указывает на то, что в настоящих условиях образования J-агрегатов некоторое количество молекул красителя, введенных в слой, не участвует в формировании нанокристаллической фазы.

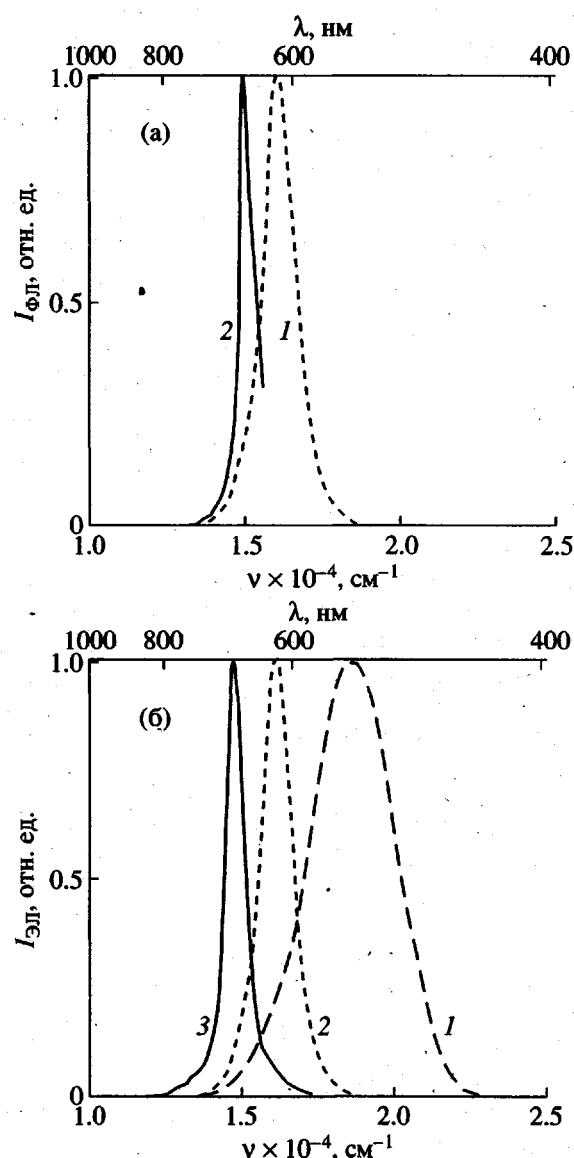


Рис. 3. а – Спектры ФЛ молекулярной формы ЦК-1 при воздействии на слой пленки АПИ, содержащей краситель в молекулярной форме, светом с длиной волны 550 нм (область поглощения не участвующих в агрегации молекул красителя) (1) и J-агрегатов при селективном воздействии светом с длиной волны 610 нм непосредственно в область их поглощения (2); б – спектр ЭЛ чистой полимерной матрицы (1), мономерной формы красителя (2) и J-агрегатов (3).

На рис. 2 представлен спектр оптического поглощения молекулярной формы люминофора ЦК-1 в растворе хлороформа (кривая 1) с максимумом при 590 нм, а также полоса поглощения тонкого слоя композита ( $\lambda_{\text{макс}} = 660$  нм) на основе АПИ (кривая 2), содержащего нанокристаллическую фазу J-агрегатов того же ЦК. Наличие у спектра поглощения композита плеча в области 590 нм указывает на то, что в настоящих условиях образования J-агрегатов некоторое количество молекул красителя, введенных в слой, не участвует в формировании нанокристаллической фазы.

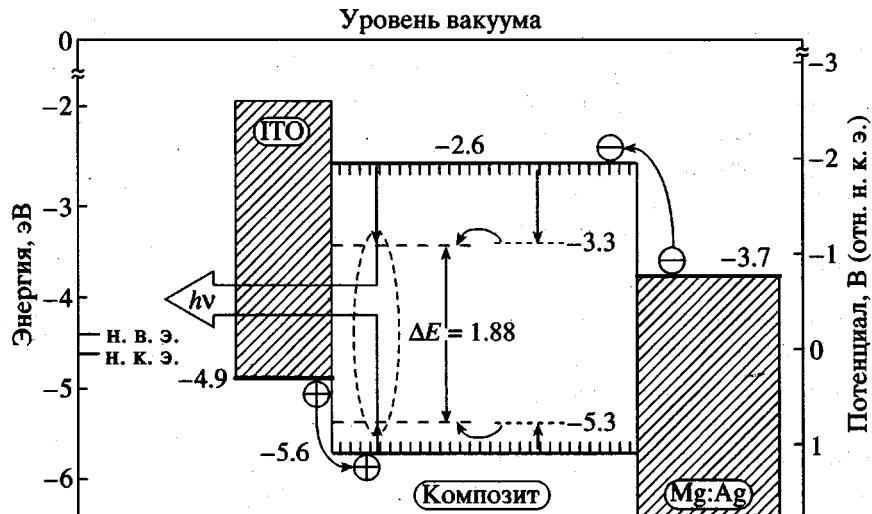
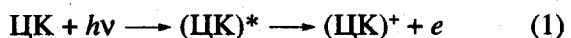


Рис. 4. Схема энергетических уровней светоизлучающих структур на основе полимерных композитов состава АПИ/*J*-агрегатов. Все величины на схеме даны в эВ. В слое присутствуют не участвующие в агрегации молекулы ЦК-1, имеющие  $E_{1/2}^{ox}$  и  $E_{1/2}^{red}$ , соответственно -5.3 и -3.3 эВ. Нулевое значение на оси ординат справа в вольтах, соответствует потенциальному насыщенного каломельного электрода, представленному на оси слева. Здесь  $E_{н.к.э.} = E_{н.в.э.} - 0.24$  эВ, где нормальный водородный электрод  $E_{н.в.э.} = -4.4$  эВ. Редокс-уровни молекулярной формы обозначены точками, а *J*-агрегатов – пунктиром.

При возбуждении пленки АПИ, содержащей краситель в молекулярной форме светом с длиной волны 550 нм, что соответствует области поглощения ЦК-1, был получен спектр ФЛ красителя с  $\lambda_{\text{макс}} = 617$  нм (рис. 3а, кривая 1). Селективное воздействие света с  $\lambda = 610$  нм непосредственно в область поглощения *J*-агрегатов в полимере позволило получить спектр ФЛ этих нанокристаллических частиц, имеющий  $\lambda_{\text{макс}} = 665$  нм (рис. 3а, кривая 2), идентификация которых была выполнена ранее [18].

В работе установлено, что композиты на основе АПИ, содержащие *J*-агрегаты, являются высокоэффективной электроактивной полимерной средой с интенсивной ЭЛ. В отличие от известных электролюминесцентных полимеров, имеющих как правило широкий неразрешенный спектр ЭЛ, излучение композитов АПИ/*J*-агрегаты в полимерных светоизлучающих структурах (рис. 3б, кривая 3) представляет собой узкую полосу с  $\lambda_{\text{макс}} = 675$  нм. Следует подчеркнуть, что при этом не наблюдается ЭЛ самого полимера АПИ, которая, согласно работе [11], имеет  $\lambda_{\text{макс}} = 495$  нм (кривая 1). Отсутствует также излучение не участвующих в агрегации молекул ЦК-1, спектр которых в АПИ (кривая 2) был получен ранее [19]. Причина такого поведения связана с особенностью взаимного расположения энергетических уровней всех трех электролюминесцентных подсистем композита (рис. 4). Основные энергетические характеристики

АПИ, а также полимерных структур на их основе, допированных ЦК, рассматривались в работе [11]. Известную трудность представляет определение окислительно-восстановительных потенциалов *J*-агрегатов. Особенность фотоокисления мономолекулярной формы тиакарбоцианиновых красителей и агрегатов при их совместном присутствии на полупроводниковой поверхности состоит в протекании процесса фотоиндуцированного переноса заряда в пределах адсорбционного слоя [20, 21]. Агрегированная форма при этом выступает в качестве восстановителя по отношению к фотоокисленному красителю в мономолекулярном состоянии, что можно представить как:



Другими словами, уровень  $E_{1/2}^{ox}$  у *J*-агрегатов расположен выше, чем  $E_{1/2}^{ox}$  у молекулярной формы ЦК. Хотя абсолютное значение  $E_{1/2}^{ox}$  у *J*-агрегатов измерить не удалось, оценка показывает, что разность двух величин мала [20]. Справедливо допустить, что близкое взаимное положение уровней должно сохраняться и в полимерной матрице АПИ, как показано на рис. 4. Величину разности уровней  $\Delta E_g$  между наивысшей занятой и наименее свободной молекулярными орбиталью у *J*-агрегатов можно оценить по положению максимума

их спектра оптического поглощения в АПИ (рис. 2, кривая 2). Она равна  $\Delta E_g = 1.88$  эВ, т.е. уровень  $E_{1/2}^{red}$  у J-агрегатов расположен ниже уровня восстановительного потенциала мономеров ( $E_{1/2}^{red}$  ЦК), равного  $-3.3$  эВ (рис. 4).

Как видно из рис. 4, значения окислительных и восстановительных потенциалов трех электролюминесцентных подсистем в композите соотносятся друг с другом как два ряда неравенств:  $E_{1/2}^{ox}$ (АПИ) >  $E_{1/2}^{ox}$ (ЦК-1)  $\geq E_{1/2}^{ox}$ (J-агрегат) и  $E_{1/2}^{red}$ (АПИ) <  $E_{1/2}^{red}$ (ЦК-1)  $\leq E_{1/2}^{red}$ (J-агрегат). Отсюда следует, что значения  $\Delta E_g$  для этих компонентов можно представить как:  $\Delta E_g(\text{АПИ}) > \Delta E_g(\text{ЦК-1}) > \Delta E_g(\text{J-агрегат})$ . Обычно рассматриваются два механизма ЭЛ в полимерах. В первом случае рекомбинация инжектированных электронов и дырок происходит в объеме полимера с образованием экситонов и их последующей диффузией в среде до встречи с акцептором энергии, который является центром люминесценции, испускающим квант излучения (ЭЛ). Второй вариант предусматривает предварительный захват акцептором (центром люминесценции) одного из инжектированных в полимер носителей. Далее следует рекомбинация акцептированного на центр люминесценции заряда со свободным носителем из объема, т.е. экситонное состояние возникает непосредственно на центре люминесценции. Механизм ЭЛ в полимерных композитах ранее не изучали. Полученные в работе данные свидетельствуют в пользу второго варианта. Так, положения  $\lambda_{\max}$  спектров ЭЛ и ФЛ у J-агрегатов сдвинуты относительно друг друга (рис. 3), что может быть связано с поляризацией среды в присутствии акцептированного на нанокристалле носителя заряда и ее влиянием на возбужденное состояние центра люминесценции [13]. Кроме того, наблюдается аномально короткое время "отклика" сигнала ЭЛ (рис. 5а, кривая 1) у образца с композитом при подаче на него прямоугольного импульса напряжения по сравнению с полимером, не содержащим нанокристаллической фазы (рис. 5а, кривая 2). Время "отклика"  $t_d$  (рис. 5а, кривая 2) связано с потенциалом на электродах как  $t_d \sim (U)^{-1}$ . В случае композита это время  $t_d = 0$  даже при подаче потенциала на образец большой толщины (200 нм) (рис. 5б, кривая 1), что указывает на активную роль J-агрегатов в транспорте носителей зарядов в данной системе.

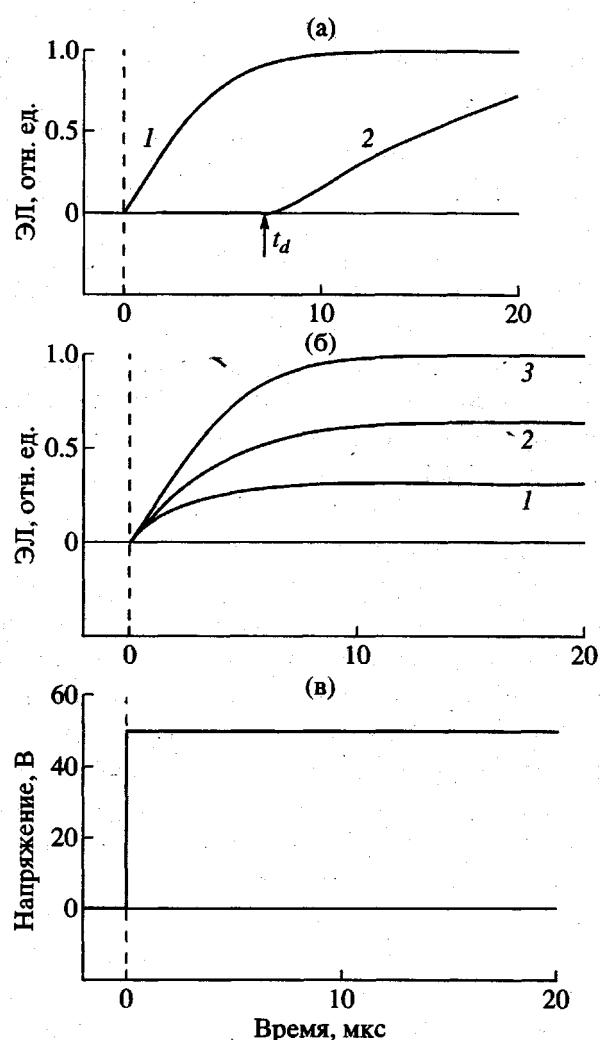


Рис. 5. Переходные токи в электролюминесцентных структурах на основе полимеров: а – формы передних фронтов сигналов ЭЛ в структурах на основе композита АПИ/J-агрегаты толщиной 200 нм (1) и чистого АПИ толщиной 100 нм (2) при приложении к электродам разности потенциалов 50 В; б – серия кривых сигнала изменения интенсивности ЭЛ от времени при значениях приложенного потенциала 30 (1), 40 (2) и 50 В (3); в – форма приложенного потенциала.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучены электролюминесцентные свойства нового типа нанокомпозитов на основе ароматических полиимидов, содержащих J-агрегаты в виде нанокристаллической фазы агрегированной формы цианиновых красителей. Установлено, что спектр ЭЛ у композитов имеет форму узкой интенсивной полосы с максимумом при 675 нм. Показано, что J-агрегаты данного типа являются эффективными акцепторами энергии экситонного возбуждения, и в их присутствии не

наблюдается излучения как мономерной формы красителя, так и самого ароматического полимида.

Показано, что *J*-агрегаты влияют на транспортные свойства полимерных нанокомпозитов.

Обнаруженное явление ЭЛ в композитах АПИ/*J*-агрегаты имеет важный как фундаментальный, так и прикладной интерес. В отличие от известных неорганических наноразмерных дупантов, *J*-агрегаты являются нанокристаллическими органическими структурами, по своему размеру занимающими промежуточное положение между отдельными молекулами и кристаллами. Учитывая особо выраженную нелинейную восприимчивость третьего порядка, достигающую в ряде случаев рекордных значений [22], такие системы могут служить эффективными средами для генерации третьей гармоники. Склонность *J*-агрегатов к оптическому насыщению в условиях воздействия интенсивных световых потоков, узкая форма полосы ЭЛ у этих образований, возможность направленного смещения положения спектра путем изменения химического строения красителя, высокая технологичность полимерных композитов – все это делает высокомолекулярные структуры на основе *J*-агрегатов перспективными в полупроводниковой лазерной технике, а также современных оптических системах обработки и хранения информации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bradley D.D.C. // Adv. Mater. 1992. V. 4. № 11. P. 756.
2. Carter S.A., Scott J.C., Brock P.J. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. № 9. P. 1145.
3. Yu G., Gao J., Hummelen J.C., Wudl F., Heeger A.J. // Science. 1995. V. 270. P. 1789.
4. Halls J.J.M., Walsh C.A., Greenham N.C., Marseglia E.A. // Nature (London). 1995. V. 376. № 6540. P. 498.
5. Greenham N.C., Xiaogang P., Alivisatos A.P. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 17628.
6. Dabbousi B. O., Bawendi M. G., Onitduka O., Rubner M. F. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 66. № 8. P. 1316.
7. Sha W.L., Liu C.-H., Alfano R.R. // Opt. Lett. 1995. V. 19. P. 1922.
8. Hide F., Schwartz B.J., Diaz-Garcia M.A., Heeger A.J. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 256. № 4/5. P. 424.
9. Ищенко А. А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наукова думка, 1994.
10. Шапиро Б.И. // Успехи химии. 1994. Т.63. № 3. С. 243.
11. Mal'tsev E.I., Brusentseva M.A., Kolesnikov V.A., Berendyaev V.I., Kotov B.V., Vannikov A.V. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. № 24. P. 3480.
12. Mal'tsev E.I., Berendyaev V.I., Brusentseva M.A., Tameev A.R., Kolesnikov V.A., Kozlov A.A., Kotov B.V., Vannikov A.V. // Polym. Int. 1997. V. 42. № 4. P. 404.
13. Mal'tsev E.I., Brusentseva M.A., Berendyaev V.I., Kolesnikov V.A., Lunina E.V., Kotov B.V., Vannikov A.V. // Mendeleev Commun. 1998. № 1. P. 31.
14. Капустин Г.М., Тилика В.Ж., Берендейев В.И., Мостовой Р.М., Котов Б.В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 9. С. 653.
15. Котов Б.В. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2709.
16. Mal'tsev E.I., Brusentseva M.A., Kolesnikov V.A., Vannikov A.V. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 238. P. 295.
17. Mal'tsev E.I., Berendyaev V.I., Brusentseva M.A., Tameev A.R., Kolesnikov V.A., Kozlov A.A., Kotov B.V., Vannikov A.V. // Polym. Int. 1997. V. 42. № 4. P. 404.
18. Mal'tsev E.I., Lypenko D.A., Schapiro B.I., Brusentseva M.A., Berendyaev V.I., Kotov B.V., Vannikov A.V. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. № 25. P. 3641.
19. Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Шапиро Б.И., Брусенцева М.А., Лунина Е.В., Берендейев В.И., Котов Б.В., Ванников А.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 9. С. 1480.
20. Свиридов Д.В., Куляк А.И., Шапиро Б.И. // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 2. С. 151.
21. Sviridov D.V., Shapiro B.I., Kulak A.I. // J. Photochem. Photobiol. A. 1992. V. 67. № 3. P. 377.
22. Богданов В.Л., Викторова Е.Н., Куля С.В., Снипро А.С. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. № 2. С. 100.

## Electroluminescence of Polyimide-Based Composites Containing Nanocrystalline J-Aggregates

E. I. Maltsev\*, D. A. Lypenko\*, B. I. Shapiro\*\*, G. H. W. Milburn\*\*\*, J. Wright\*\*\*,  
M. A. Brusentseva\*, V. I. Berendyaev\*\*\*\*, B. V. Kotov\*\*\*\*, and A. V. Vannikov\*

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

\*\*Research and Design Institute of the Photographic Chemicals Industry, State Scientific Center,  
Leningradskii pr. 47, Moscow, 125167 Russia

\*\*\*Department of Applied Chemical and Physical Sciences, Napier University,  
Colinton Road 10, Edinburgh, EH 10 5DT, UK

\*\*\*\*Karpov Institute of Physical Chemistry, State Scientific Center,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

**Abstract**—Electroluminescence properties of a new type of nanocomposites based on aromatic polyimides and containing nanocrystalline J-aggregates of cyanine dyes were studied. The electroluminescence spectrum of the composites represents a narrow strong band with a maximum at 675 nm. The J-aggregates of this type are effective acceptors of the exciton energy: their presence suppresses the emission from both monomeric dye and the aromatic polyimide.