

УДК 535.37:541.64

С.В. Свечніков, В.Д. Походенко¹, П.Ф. Олексенко, Н.Ф. Губа¹,
Л.І. Бережинський, Г.О. Сукач, П.С. Смертенко,
Л.Н. Гребинська¹, Л.І. Фененко

Фотолюмінесценція і поглинання плівок полі-N-епоксипропілкарбазолу і бром-полі-N-епоксипропілкарбазолу з нанорозмірними частинками V₂O₅

*Інститут фізики напівпровідників НАН України,
пр. Науки, 45, Київ, 03028, Україна*

¹*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
пр. Науки, 31, Київ, 03028, Україна*

Досліджено оптичні характеристики тонких плівок на основі чистих органічних полімерів полі-N-епоксипропілкарбазолу (ПЕПК) і 3,6-ді-бром-полі-N-епоксипропілкарбазолу (3,6-ді-Br-ПЕПК) і з наночастинками V₂O₅. Розширено області fotocутливості полімерних органічних плівок ПЕПК і 3,6-ди-Br-ПЕПК до $\lambda_{\text{max}} = 600$ нм. Для плівок на основі 3,6-ді-Br-ПЕПК із наночастинками V₂O₅ зі збільшенням кількості введених наночастинок виявлене зменшення інтенсивності смуг ФЛ і електронного поглинання, а для плівок на основі ПЕПК із V₂O₅ - зменшення інтенсивності смуг ФЛ і збільшення інтенсивності смуг електронного поглинання.

Ключові слова: полі-N-епоксипропілкарбазол, 3,6-ді-бром-полі-N-епоксипропілкарбазол, наночастинки, фотолюмінесценція, електронне поглинання, полімер.

Стаття поступила до редакції 14.05.2001; прийнята до друку 12.03.2002.

I. Вступ

Плівки на основі органічних полімерів привертають особливу увагу цінними фізико-хімічними, спектральними, технологічними й ін. властивостями. В останні роки в даній області проводиться досить багато досліджень. Так, такі карбазоловмісні полімери, як полі-N-вінілкарбазол (ПВК) і полі-N-епоксипропілкарбазол (ПЕПК), а також 3,6-ді-бром-полі-N-епоксипропілкарбазол (3,6-ді-Br-ПЕПК) знайшли широке застосування для виготовлення безсрібних середовищ реєстрації оптичної інформації, так і в електронній техніці [1-5].

Значний інтерес дослідників і розроблювачів до тонких плівок ($d \sim 0,5-10$ мкм)

органічних полімерів зв'язаний із простою технологією, цікавими оптичними і електрофізичними властивостями. Однак, fotocутливість шарів на основі «чистих» полімерів ПЕПК і 3,6-ді-Br-ПЕПК невелика і, найголовніше, охоплює порівняно вузький оптичний діапазон 200-500 нм [4,6,7]. У зв'язку з цим дослідження можливостей розширення області fotocутливості таких плівок представляє значний науковий і практичний інтерес. У першу чергу – це якісно нові матеріали зі специфічними фізико-хімічними властивостями, що розширюють області їхнього практичного застосування. Особливо перспектив-

ним на наш погляд є легування полімерних плівок оксидами перехідних елементів [8]. Використання нанорозмірних оксидних частинок дозволяє досягти нового рівня функціонального застосування полімерних композитних матеріалів із системою сполучених зв'язків.

Дана робота присвячена дослідженню особливостей формування спектрів фотолюмінесценції і поглинання у видимому оптичному діапазоні і порівняльному аналізі оптичних характеристик тонких плівок органічних полімерів на основі ПЕПК і 3,6-ді-Вr-ПЕПК, у які з метою розширення оптичного діапазону були введені нанорозмірні частинки п'ятиокису ванадію (V_2O_5).

II. Зразки, методи і результати дослідження

Зразки приготувалися з розчину ПЕПК чи 3,6-ди-Вr-ПЕПК в ацетоні і водяного золю п'ятиокису ванадію (золь V_2O_5 одержували по методу Бильця). Синтез композитів робили в такий спосіб: а) до розчину ПЕПК в ацетоні з концентрацією 0,14 % мас. полімеру додавали розчин золю з концентрацією V_2O_5 0,16 % мас. при різних співвідношеннях по об'єму приготовлених розчинів 1:1, 1:2, 1:3; б) до розчину 3,6-ді-Вr-ПЕПК в ацетоні з концентрацією 0,24 % мас. полімеру додавали

розчин золю з концентрацією V_2O_5 0,16 % мас. при різних співвідношеннях 1:1, 1:2, 1:3.

Плівки формувалися у вигляді "сандвіч"-структур методом поливу розчину композиту ПЕПК + V_2O_5 чи 3,6-ді-Вr-ПЕПК + V_2O_5 , відповідно, на скляну підкладку, покриту шаром ІТО товщиною $\sim 0,15$ мкм і опором 100 Ом/кв. У результаті висушування розчину на повітрі при кімнатній температурі одержували плівки, товщини яких варіювались від 5 мкм до 10 мкм.

Електронні спектри поглинання (Π) вимірювались при кімнатній температурі на спектрофотометрі СФ-20М в діапазоні довжин хвиль 250-800 нм; для порівняння використовували скло, покрите ІТО.

Експериментальні дослідження спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) у діапазоні 400-800 нм були проведені при кімнатній температурі з використанням спектрального обчислювального керуючого комплексу КСВУ-23. Як джерело випромінювання використовувався азотний імпульсний лазер ($\lambda = 337,1$ нм, тривалість імпульсу близько 10 нс) при рівнях збудження $I < 10^{21}$ квант/(см²·с). Спектральним приладом служив дифракційний монохроматор МДР-23, зворотна лінійна дисперсія ґратки якого складала 13-26 Å/мм. Для реєстрації спектрів використовувалися фотоприймачі типу ФЕУ-62 і ФЕУ-100. В установці пе-

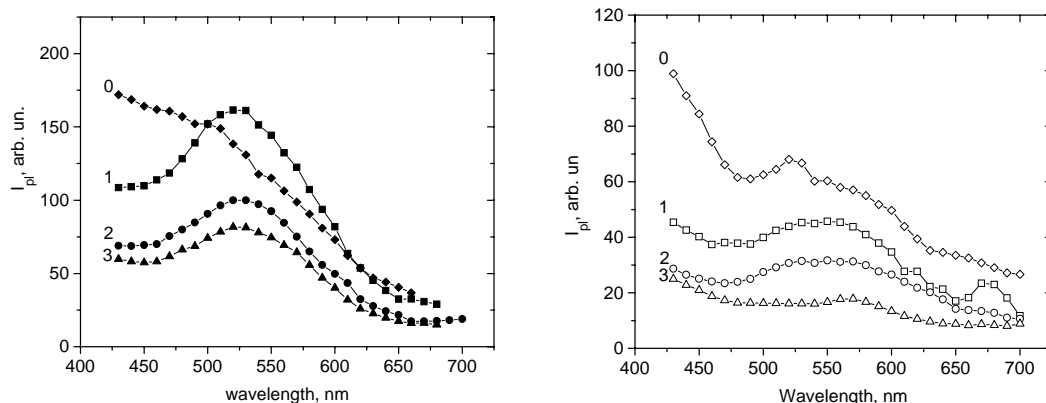


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції плівок на основі: а) ПЕПК: 0 – чистого ПЕПК; 1 – ПЕПК з V_2O_5 (1:1); 2 – ПЕПК з V_2O_5 (1:2); 3 – ПЕПК з V_2O_5 (1:3); б) 3,6-ді-Вr-ПЕПК: 0 – чистого 3,6-ді-Вr-ПЕПК; 1 – 3,6-ді-Вr-ПЕПК з V_2O_5 (1:1); 2 – 3,6-ді-Вr-ПЕПК з V_2O_5 (1:2); 3 – 3,6-ді-Вr-ПЕПК з V_2O_5 (1:3).

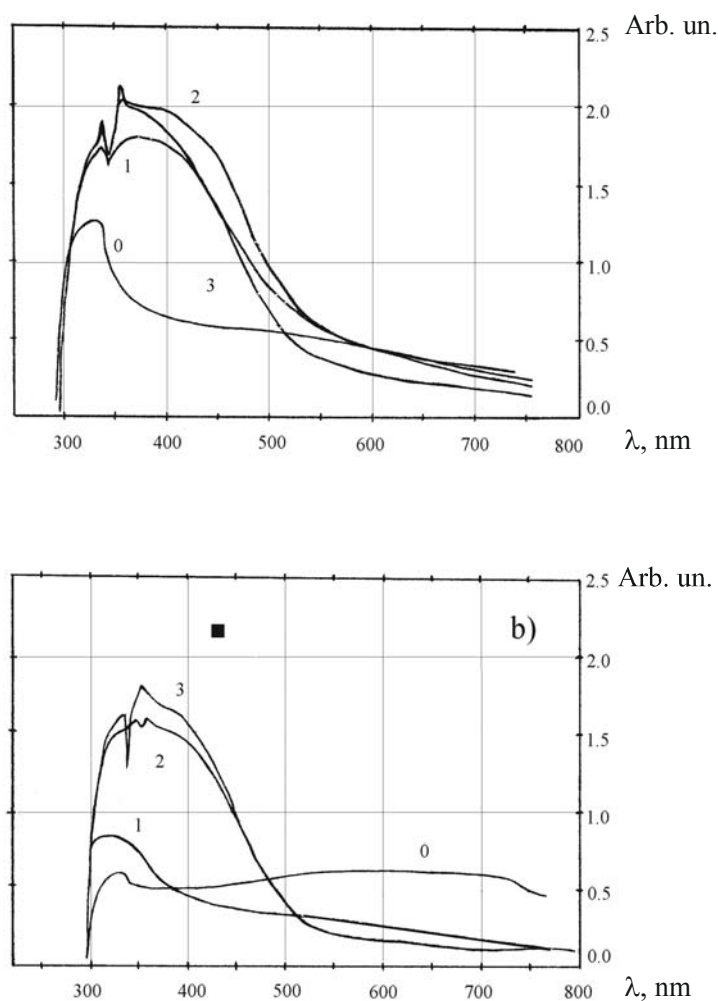


Рис. 2. Електронні спектри поглинання: а) ПЕПК: 0 – чистого ПЕПК; 1 – ПЕПК з V_2O_5 (1:1); 2 – ПЕПК з V_2O_5 (1:2); 3 – ПЕПК з V_2O_5 (1:3); б) 3,6-ді-Вr-ПЕПК: 0 – чистого 3,6-ді-Вr-ПЕПК; 1 – 3,6-ді-Вr-ПЕПК з V_2O_5 (1:1); 2 – 3,6-ді-Вr-ПЕПК з V_2O_5 (1:2); 3 – 3,6-ді-Вr-ПЕПК з V_2O_5 (1:3).

редбачена система накопичення даних, їхня статистична обробка з виводом результатів на дисплей і принтер.

На рис. 1 представлені спектри ФЛ плівок органічних полімерів на основі чистого ПЕПК і з нанорозмірними частками V_2O_5 (рис. 1 а), а також чистого 3,6-ді-Вr-ПЕПК і з наночастинками V_2O_5 (рис. 1 б). Співвідношення компонентів змінювали в межах від 1:1 до 1:3 по об'єму приготвлених розчинів ПЕПК і золю V_2O_5 чи 3,6-ді-Вr-ПЕПК і золю V_2O_5 , відповідно.

Вимірювання і аналіз смуги ФЛ, властивої «чистим» зразкам органічних полімерів у діапазоні 250-400 нм на основі ПЕПК і 3,6-ді-Вr-ПЕПК, нами не проводилися через наявність великого числа публікацій у цьому напрямку [1-4,6,7]. Вихідні матричні зразки ПЕПК і 3,6-ді-Вr-ПЕПК в області $\lambda \geq 400$ нм мали неструктурований

спектр ФЛ. Введення в плівки на основі ПЕПК і 3,6-ді-Вr-ПЕПК п'ятиокису ванадію приводило до появи максимуму (особливо інтенсивного і чітко вираженого у випадку ПЕПК із наночастинками V_2O_5) у спектрах ФЛ з λ_{\max} поблизу 535 нм, що не спостерігався в чистих зразках. З ростом кількості введеного V_2O_5 мав місце спад інтенсивності цієї смуги ФЛ як для плівок на основі ПЕПК, так і для плівок на основі 3,6-ді-Вr-ПЕПК.

На рис. 2 представлені спектри електронного поглинання плівок на основі тих же органічних полімерів з наночастинками V_2O_5 . Видно, що вихідні матричні зразки ПЕПК і 3,6-ді-Вr-ПЕПК мають широкий спектр поглинання в діапазоні 300-800 нм із чітко вираженою смугою із широким плато в діапазоні $\Delta\lambda = 300-350$ нм, інтенсивність якої в 2-3 рази перевищує інтен-

сивність плато фону, що простягається від 400 до 800 нм. Введення в плівки п'ятиокису ванадію призводило до росту пропускання в спектральному діапазоні $\Delta\lambda = 300\text{-}600$ нм і до падіння його нижче фону – у діапазоні 600-800 нм. Причому зі збільшенням кількості V_2O_5 у плівці інтенсивність пропускання для ПЕПК із наночастинками V_2O_5 падає, а для плівок на основі 3,6-ді-Br-ПЕПК із наночастинками V_2O_5 – росте.

III. Обговорення отриманих результатів

Люмінесцентні дослідження є найбільш дієвим інструментом для одержання інформації про динаміку релаксаційних процесів електронних збуджень, перенос яких в аморфних полімерних органічних плівках носить ізотропно тривимірний характер. Поява ряду широких безструктурних смуг у спектрі ФЛ, особливо з чітко вираженим максимумом поблизу $\lambda_{\max} = 535$ нм, при введенні в полімерні плівки ПЕПК і 3,6-ді-Br-ПЕПК п'ятиокису ванадію свідчить про однозначний зв'язок цього піку з присутністю домішки, тобто має місце міжмолекулярне ексимерне випромінювання або внутрімолекулярне випромінювання, розширене "дією" матричної речовини на допант. Значення λ_{\max} , отримане зі спектрів ФЛ, дуже близьке до величини енергії ширини забороненої зони ($E_g = 2,3$ еВ; $\lambda = 539$ нм) чистого V_2O_5 , що відноситься до просторової групи D_{2h}^{13} ортогональної системи [10]. Значить, у спектрах ФЛ композитів на основі органічних полімерів спостерігається близькокраєве випромінювання V_2O_5 , практично слабо трансформоване впливом навколишньої матриці. Близька по енергетичному положенню смуга ФЛ ($\lambda_{\max} \approx 520$ нм) у "чистих" шарах ПЕПК у ряді випадків спостерігалася у фотоокисленому полівінілкарбазолі і її пов'язували з утворенням фотооксидів або ексиплексних фотооксидів [4,11]. Отже, у її формуванні завжди бере участь кисень, зокрема, зв'язаний з оксидом ванадію. У ПЕПК, що має велику довжину мономерної ланки і CH_2 -зв'язки в бічному

ланцюгу, карбазольні групи не фіксовані жорстко і можуть приймати будь-яке положення, утворюючи випромінюючі переддимерні конфігурації за рахунок кінцевих карбазольних фрагментів сусідніх макромолекул [2]. Оскільки в композитах на основі полімерних плівок і п'ятиокису ванадію, як правило, утворюються сполуки інтеркаляційного типу [8], то в спектрах ФЛ і електронного поглинання повинен спостерігатися чіткий поділ смуг, відповідальних за електрофізичні, і особливо оптичні, процеси в матриці й у допанті. Це сприяє спостереженню внутрімолекулярної ФЛ. Кімнатні температури служать одним з визначальних факторів, що призводять до посилення ексимерного випромінювання, превалювання якого над мономерним стає можливим завдяки збільшенню енергії першого з названих станів, необхідної для подолання потенційного бар'єру.

Обрані рівні допущання сприяють тому, що велика частина енергії зовнішнього поглиненого випромінювання висвічується в "домішкочивій" смузі з максимумом поблизу $\lambda_{\max} = 535$ нм, зв'язаної з V_2O_5 . На відміну від чисто домішкового випромінювання, що має коливальну структуру, випромінювання локальних центрів обумовлено дисперсією міжмолекулярної взаємодії вже в основному стані, що призводить до прояву асиметрії смуги ФЛ у виді подвійного гаусіану і безструктурної форми основної і супутникової смуг, див. рис. 3.

Крім того, аналіз форми смуги ФЛ отриманого експериментально спектра із застосуванням методики Фур'є-розкладу на елементарні складові дозволив встановити однозначний зв'язок цього піку ($\lambda_{\max} = 535$ нм) із присутністю V_2O_5 у плівках (рис. 4). Із розкладу спектру видно довгохвильовий спад ФЛ, характерний для "чистих" зразків ПЕПК. Наявність супутникових піків ліворуч і праворуч від основної смуги ФЛ, зв'язаної з частинками V_2O_5 , свідчить про складну природу взаємодії наночастинок з полімерним оточенням матриці і про високу ефективність переносу випромінювання, генерованого в матричному матеріалі, і перевипромінюванні енергії цього збудження в домішко-

вих молекулярних наноутворення V_2O_5 . Супутникові піки в спектрах ФЛ, очевидно, обумовлені проявом різних конфігураційних зв'язків, обумовлених взаємодією довгих мономерних ланок матричної речовини з молекулами, наприклад, через CH_2 -зв'язки в бічних ланцюгах "сусідніх" карбазольних фрагментів [2].

Перейдемо тепер до аналізу особливостей смуги П і загальних закономірностей у спектрах ФЛ і електронного поглинання.

Аналіз форми смуги в спектрах електронного поглинання зразків ПЕПК і 3,6-ді-Br-ПЕПК, з наночастинками V_2O_5 показує, що зі збільшенням кількості введених наночастинок V_2O_5 спостерігається поступо-

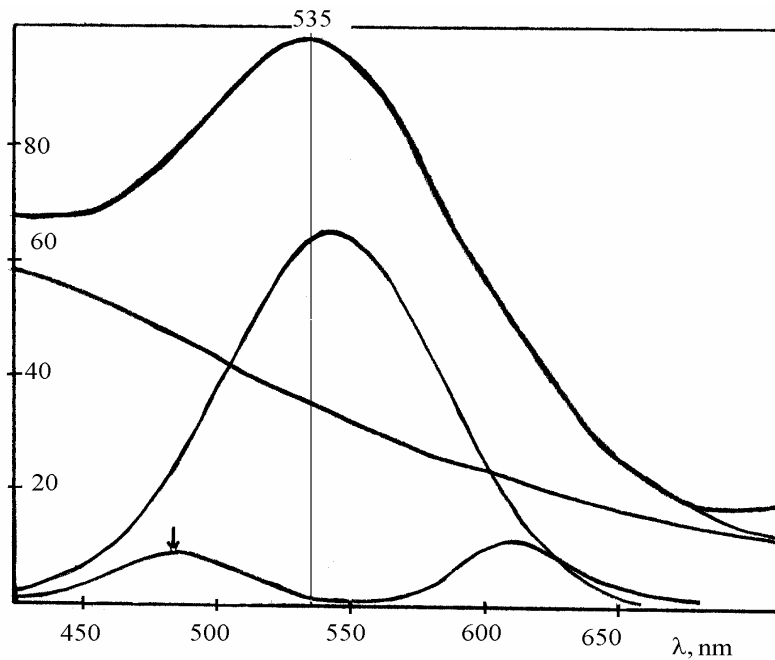


Рис. 3. Фур'є-розклад спектра фотолюмінесценції тонкої плівки на основі ПЕПК з наночастинками V_2O_5 (1:1).

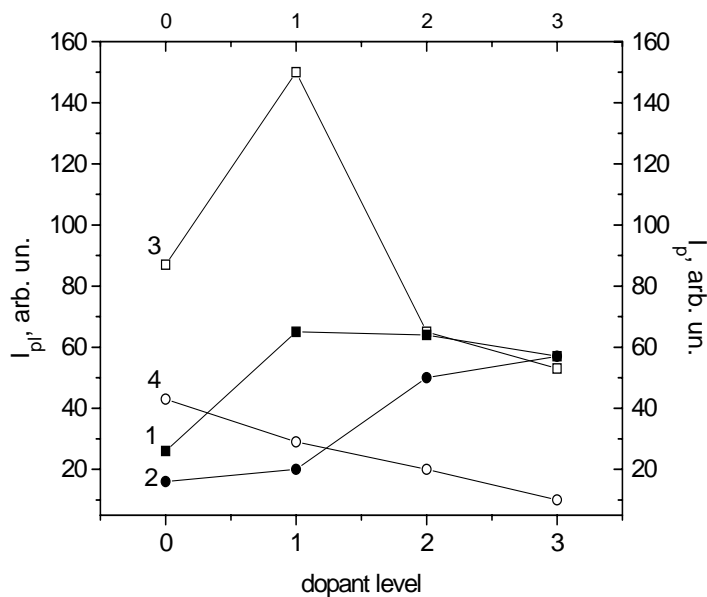


Рис. 4. Залежність інтенсивності електронного поглинання I_p від кількості наночастинок V_2O_5 в полімері: 1-ПЕПК; 2- 3,6-ді-Br-ПЕПК; фотолюмінесценції I_{pl} від кількості наночастинок в полімері: 3-ПЕПК; 4 - 3,6-ді-Br-ПЕПК.

вий поділ широкої смуги поглинання з $\lambda = 300-600$ нм на дві: із широким плато в діапазоні $\lambda = 300-350$ нм (смуга I) і більш широку ($\Delta\lambda = 350-600$ нм) та інтенсивну смугу з максимумом поблизу $\lambda_{\max} = 360-390$ нм (смуга II). Поява нової смуги II і ріст її інтенсивності для ПЕПК та зменшення для 3,6-ді-Вг-ПЕПК, починаючи з нульової кількості введених наночастинок п'ятиокису ванадію, (з наступним уповільненням росту інтенсивності), дає можливість зв'язати цю смугу з присутністю допанта. Відзначається також зменшення інтенсивності ФЛ у домішковій смугі зі збільшенням кількості введеного в плівки V_2O_5 (рис. 4). З рис. 4 видно також чіткий кореляційний зв'язок ФЛ і поглинання між собою при різних кількостях введених наночастинок. Особливо значним після введення V_2O_5 була відмінність у спектрах електронного поглинання в області максимуму з $\lambda_{\max} = 360-390$ нм. Це, а також кореляція інтенсивностей смуг ФЛ і поглинання з кількістю введеного V_2O_5 , є свідченням того, що остання смуга зв'язана з наявністю V_2O_5 в органічних полімерних плівках як ПЕПК, так і 3,6-ді-Вг-ПЕПК.

Положення смуги електронного поглинання із широким плато в діапазоні $\lambda = 300-350$ нм (смуга I) і її присутність у вихідних зразках і в зразках з наночастинами V_2O_5 свідчить про зв'язок смуги зі структурою матричного матеріалу органічного полімеру. З ростом кількості введених наночастинок fotocутливість в області власного поглинання матричної речовини повинна залишатися і залишається незмінною завдяки значній перевазі концентрації його над концентрацією наночастинок V_2O_5 , що вводяться, та інших домішок. Збільшення ж інтенсивності поглинання в області плато з $\lambda = 300-350$ нм при введенні наночастинок є наслідком росту поглинання в області "домішкової" смуги: це "крило" смуги II з $\lambda_{\max} = 360-390$ нм.

З ростом кількості наночастинок, введених у плівки ПЕПК і 3,6-ді-Вг-ПЕПК, мала місце чітка кореляція в змінах спектрів електронного поглинання і ФЛ. Це – зменшення коефіцієнта поглинання для плівок на основі ПЕПК із V_2O_5 і його ріст

для плівок на основі 3,6-ді-Вг-ПЕПК і V_2O_5 (у більш короткохвильовій області $\lambda = 300-600$ нм) і поява ФЛ (у більш довгохвильовій області $\lambda = 450-650$ нм спектра) при введенні в полімерні органічні плівки ПЕПК і 3,6-ді-Вг-ПЕПК п'ятиокису ванадію.

IV. Висновки

На основі проведених досліджень можна зробити висновок про можливість керування оптичними характеристиками полімерних органічних плівок ПЕПК і 3,6-ді-Вг-ПЕПК шляхом введення в них різної кількості наночастинок, зокрема, п'ятиокису ванадію. Розширено області fotocутливості полімерних органічних плівок ПЕПК і 3,6-ді-Вг-ПЕПК до $\lambda_{\max} = 600$ нм. З ростом кількості введених наночастинок виявлено зменшення інтенсивності смуг ФЛ і електронного поглинання для плівок на основі 3,6-ді-Вг-ПЕПК із наночастинами V_2O_5 , а для плівок на основі ПЕПК із V_2O_5 – зменшення інтенсивності смуг ФЛ і збільшення інтенсивності смуг електронного поглинання.

С.В. Свечніков – академік НАН України, д.т.н., професор, директор Інституту фізики напівпровідників НАН України;

В.Д. Походенко – академік НАН України, д.х.н., професор, директор Інституту фізичної хімії НАН України;

П.Ф. Олексенко – член-кореспондент НАН України, д.т.н., професор, заст. директора ІФН НАН України;

М.Ф. Губа – к.х.н., старший науковий співробітник, заст. директора ІФХ НАН України;

Л.І. Бережинський – д.ф.-м.н., старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник ІФН НАН України;

Г.О. Сукач – д.ф.-м.н., професор, провідний науковий співробітник ІФН НАН України;

П.С. Смертенко – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник ІФН НАН України;

Л.М. Гребинська – інженер I категорії ІФХ НАН України;

Л.І. Фененко – аспірант ІФН НАН України.

- [1] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин. *Сенсибилизированный фотоэффект*. М. сс. 352-360 (1980).
- [2] А.В. Ванников, А.Д. Гришина. *Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов*. М. сс. 105-110 (1984).
- [3] V. Gaidelis, V. Krischiunas, E. Montrimas // *Thin Solid Films*, **38**(1), pp. 9-14 (1976).
- [4] Ю.П. Пирятинский, В.Н. Яшук, Ю.А. Черкасов, Ю.Н. Кирпач, Е.Л. Александрова. Люминесценция поли-N-эпоксипропилкарбазола // *Журнал прикладной спектроскопии*, **53**(1), сс. 41-49 (1990).
- [5] V.D. Pokhodenko and V.S. Krylov // *Synth. Met.*, **41-43**, pp. 533 (1984).
- [6] А.О. Матковский, А.Н. Судник, О.И. Жовтанецкий, О.Я. Мруз. Люминесценция бромированного поли-N-эпоксипропилкарбазола // *Журнал прикладной спектроскопии*, **40**(3), сс. 374-377 (1984).
- [7] Т.Н. Находкин, В.К. Перепелица. Флуоресцентная и абсорбционная спектроскопия поли-N-эпоксипропилкарбазола // *Укр. физ. журн.*, **35**(9), сс. 1304-1310. (1979).
- [8] В.Д. Походенко, В.А. Крылов, Я.И. Курьсь. Спектральные и электрохимические свойства композитов полианилина и V₂O₅ интеркаляционного типа // *Теорет. и эксперим. химия*, **31**(6), сс. 361-364 (1995).
- [9] В.Д. Походенко, С.В. Свечников, П.С. Смертенко, Н.Ф. Губа, Л.Н. Гребинская, Л.И. Фененко. Особенности фотопроводимости и прохождения заряда в полимерных пленках на основе поли-N-эпоксипропилкарбазола и 3,6 ди-Br-поли-N-эпоксипропилкарбазола, допированных наночастицами V₂O₅ // *в печати*.
- [10] В.В. Слободяник, А.Н. Файдыш, В.Н. Яшук и др. // *Высокомолекуляр. соед.*, **20A**(10), сс. 2264-2268 (1978).
- [11] И.И. Решина. Спектр Длинноволновых оптических колебаний решетки пятиокси ванадия // *ФТТ*, **14**(2), сс. 345-349 (1972).

S.V. Svechnikov, V.D. Pokhodenko¹, P.F. Oleksenko, N.F. Guba¹,
L.I. Berezhinski, G.A. Sukach, P.S. Smertenko, L.M. Grebinska¹, L.I. Fenenko

Photoluminescence and Absorption of Poly-N-Epoxypropylcarbazol and Br-Poly-N-Epoxypropylcarbazol Films with V₂O₅ Nanoscale Paticles

*Institute of Semiconductor Physics, NAS Ukraine,
45, prospekt Nauki, 03028, Kyiv, Ukraine*

¹*L.V.Pisarjevski Institute of Physical Chemistry, NAS Ukraine,
31, prospekt Nauki, 03028, Kyiv, Ukraine*

Optical characteristics of thin films on the base of pure and with V₂O₅ nanoscale paticles organic polymers poly-N-эпоксипропилкарбазол (PEPC) and 3,6-di-Br-поли-N-эпоксипропилкарбазол (3,6-di-Br-PEPC) were investigated. The photosensitivity range of PEPC and 3,6-di-Br-PEPC organic polymer films has been extended up to $\lambda_{\max}=600$ nm. The decrease of PL and electron absorption band intensity was recognized under condition of increased value of introduced nanoscale paticles for 3,6-di-Br-PEPC films with V₂O₅ nanoscale paticles. For PEPC films with V₂O₅ nanoscale paticles the decrease of of PL band intensity and increase of electron absorption band intensity were recognized.