

УДК 538.91:535.3:535.375.54:535.37

ISSN 1729-4428

Л.А.Булавін¹, О.П.Дмитренко¹, М.А.Заболотний¹, М.М.Білий¹, О.С.Кобус¹,
М.П.Куліш¹, Ю.І.Прилуцький¹, В.С.Стащук¹, С.Л.Студзинський¹, Д.О.Грінько².

Фотопроцеси в плівках карбазолвмісних молекулярних комплексів з фулеренами

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, Київ, 01033, Україна.

²Інститут фізики напівпровідників імені В.С.Лаїшкар'єва НАН України,
Проспект Науки, 45, 03028 Київ, Україна,
E-mail: ES_81@mail.ru, Kobus_olena@ukr.net

Проведено дослідження оптичної провідності та фотолюмінесценції осаджених на кремнієву підкладку плівок полі-N-вінілкарбазолу (ПВК) та його композитів з фулеренами C₆₀. Із зростанням концентрації фулеренів від 0,5 до 2,0 ваг. % спостерігається трансформація спектральних залежностей оптичної провідності та фотолюмінесценції, що вказує на перебудову електронної структури органічних напівпровідникових полімерів, яка зв'язана з утворенням молекулярних комплексів з переносом заряду. Поява цих комплексів супроводжується зростанням густини електронних акцепторних та донорних станів, гасінням фотолюмінесценції ПВК, яке сприяє розділенню електрон-діркових пар, генерованих в фотоцентрах, якими виступають міжмолекулярні комплекси.

Ключові слова: полі-N-вінілкарбазол (ПВК), фулери, оптична провідність, фотолюмінесценція, електронна структура, фотогенерація.

Стаття постуила до редакції 15.12.2006; прийнята до друку 15.06.2007.

Вступ

Аморфні молекулярні напівпровідники, до яких належать такі карбазолвмісні полімери, як полі-N-вінілкарбазол (ПВК), широко застосовується для запису оптичної інформації та в електронній техніці. Такі світлочутливі полімерні напівпровідники на основі органічних матеріалів суттєво змінюють оптичні, електричні та магнітні властивості під дією зовнішніх електромагнітних полів [1]. Фотопровідні карбазолвмісні полімери характеризуються довготривалим часом життя до анігіляції електрон-діркових пар у результаті гемінальної рекомбінації. Враховуючи, що власне поглинання аморфних молекулярних напівпровідників охоплює вузький оптичний діапазон, їх фоточутливість незначна. Для розширення цього діапазону, що дозволяє суттєво підвищити фотопровідність та інші фоточутливі характеристики, проводять сенсibiliзацію внутрішнього фотоефекту шляхом введення у вказані полімери спеціальних добавок, які поглинають видиме світло і виступають центрами фотогенерації носіїв заряду.

Частіше добування полімерів проводять органічними акцепторами електронів, з'єднаннями з внутрішньо молекулярним переносом заряду,

іонними барвниками [2-7], гетерополіядерними комплексами перехідних металів [8], оксидами перехідних елементів [9], а також акцепторами триплетних екситонів [10].

Збільшення фотопровідності в системі ПВК було також одержано при її сенсibiliзації молекулами фулеренів C₆₀ і C₇₀, яке є наслідком утворення комплексу з переносом заряду між фулеренами та карбазолфрагментами органічної матриці [11]. При введенні 0,7 мол. % фулерена C₆₀ в ПВК з'являється широка полоса поглинання в діапазоні 400-700 нм, яка є наслідком фотоіндукованого переносу заряду з утворенням міжмолекулярного комплексу (ПВК⁺ - C₆₀) [12]. Вигляд такого комплексу показано на рис. 1 [13].

Синтезовані міжмолекулярні комплекси з переносом заряду, які утворюються між карбазольними ядрами та молекулами фулеренів, стають центрами фотогенерації носіїв заряду. При цьому на першому етапі фотогенерації дірка локалізується на карбазольному ядрі, а електрон на молекулі фулерену. На другому етапі електрон-діркова пара може розділитися або рекомбінувати [4].

Можливість збудження π-електронних систем даних матеріалів дає можливість використання

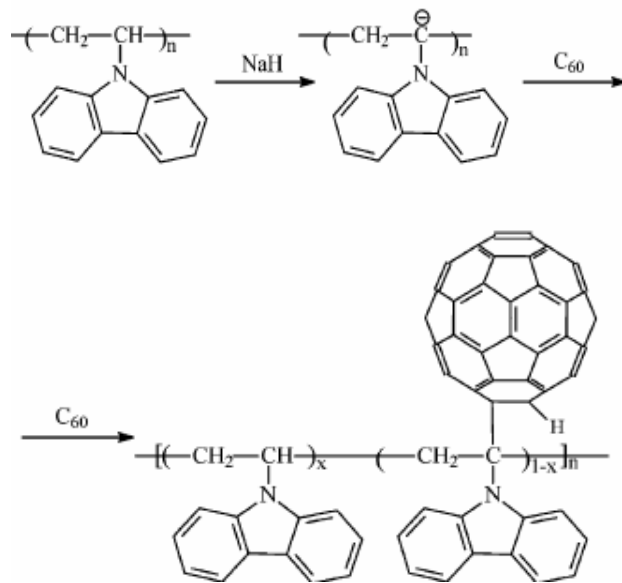


Рис. 1. Схема комплексу (ПВК⁺ - C₆₀⁻).

фулеренів для ефективного впливу на донорно-акцепторну взаємодію для індукованих світлом змін показника заломлення у видимому та інфрачервоному діапазонах спектру, обмеження оптичного випромінювання [11]. Нелінійне пропускання світла спостерігається також для інших полімерних систем з фулеренами [14-15].

Відомо, що структура комплексів з переносом заряду, а також можливість їх утворення суттєво залежить від концентрації фулеренів в плівках з органічними напівпровідниками. Враховуючи схильність карбазолвмісних плівок полімерів до збудження ексимерів (і, можливо, ексиплексів), що відбувається внаслідок фотоокисації [16], енергетичні стани комплексів можуть трансформуватися, змінюючи спектри поглинання та фотолюмінесценції.

У даній роботі, з метою дослідження особливостей електронної структури молекулярних комплексів з переносом зарядів в тонких плівках органічних напівпровідникових полімерів на основі ПВК з фулеренами C₆₀, вивчено зміни оптичної провідності та фотолюмінесценції для різного вмісту фулеренів.

I. Експериментальна частина

Синтез композитних полімерних плівок з домішками фулеренів проводився шляхом наплення органічних матеріалів на підкладку з кремнію, зорієнтовану до поверхні площиною (100). Наплення відбувалося в середовищі інертного газу при низькому тиску з двох контейнерів, розміщених в пічках з вольфрамовими нагрівниками. В кожному з контейнерів знаходився відповідний матеріал для нанесення плівки. Концентрація домішок фулерена C₆₀ контролювалася швидкістю наплення кожного з компонентів композиту, тобто за температурою

сублімації обох речовин, яка регулювалася прикладеною напругою до кожної пічки. Товщина плівки при одночасному нанесенні обох компонент визначається за часом їх сублімації, а також контролювала з допомогою кварцевого генератора.

Товщини плівок з різним вмістом складових композиту приблизно дорівнювали 100 нм. Концентрація плівок відповідала 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мас.% C₆₀. Крім того, наплювалися плівки з чистих компонент ПВК та C₆₀.

Електронні спектри поглинання визначалися вимірюванням спектральних залежностей дійсного показника заломлення n , коефіцієнта екстинкції (показника поглинання) k та оптичної провідності:

$$\sigma = 2\epsilon_0 \omega n k, \quad (1)$$

де ϵ_0 – діелектрична стала, ω – циклічна частота падаючого світла.

Вказані оптичні сталі були одержані методом спектральної еліпсометрії з використанням еліпсометра ЛСФ-3М при попередніх розрахунках еліпсометричних кутів ψ та Δ [17].

Спектри фотолюмінесценції визначалися з допомогою дифракційного монохроматора МДР-3, фотоелектронного множителя ФЕУ-62 при використанні випромінювання лазерів з довжинами хвиль 351,1 та 514,5 нм. Потужність випромінювання лазерів змінювалася із допомогою фільтрів до значень менших, ніж 0,5 Вт/см². Дослідження фотолюмінесценції проводилися за температури 4,2; 77 та 300 К з накопиченням даних [18].

II. Результати експерименту та обговорення

Спектри оптичної провідності плівок ПВК та його композитів із фулеренами C₆₀ за температури 300 К у двох діапазонах енергій показано на рис. 2.

Як видно з рис. 2, немонотонний характер спектру оптичної провідності плівок ПВК вказує на наявність міжзонних переходів, які спостерігаються як в низькочастотному, так і в високочастотному діапазонах енергій. Ці міжзонні переходи вказують на присутність оптичного поглинання не лише в діапазоні енергій від 3,4 до 3,8 еВ, яке витікає з розрахунків електронної структури для органічних полімерів ПВК [19-21], так для чистого ПВК на енергетичному рівні **НОМО**, який відповідає 5,8 еВ, а також **LUMO** 2,3 еВ, тобто ширина енергетичної щілини дорівнює 3,5 еВ [21]. (по іншим розрахункам [19], відповідно, 5,54 і 2,04 еВ). Спектри поглинання [20] вказують на присутність декількох максимумів поблизу 3,59 і 3,72 еВ. Початок поглинання відповідає 3,48 еВ.

Для плівок ПВК також, розпочинаючи з енергій поблизу 3,4 еВ, оптична провідність зростає, незважаючи на те, що розмитий максимум зміщений до енергій поблизу 4,0 еВ. Як і для полімерів ПВК, оптичне поглинання зростає у високочастотному діапазоні. З введенням фулеренів поведінка оптичної

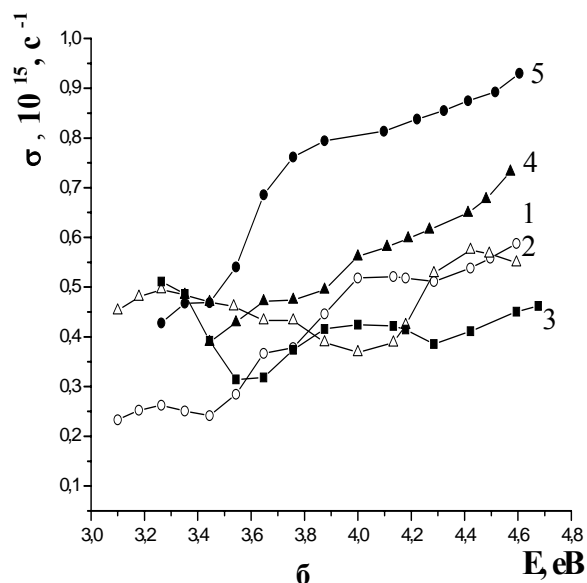
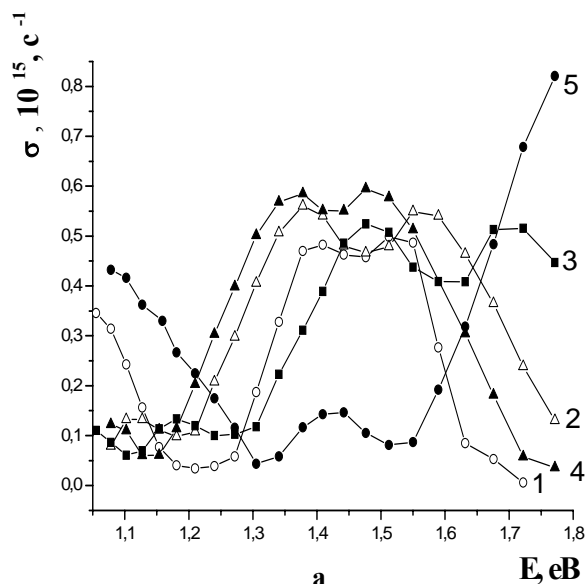


Рис. 2. Оптична провідність осаджених плівок ПВК та їх композитів з фулеренами C_{60} в діапазонах енергій (1,0-1,8) eВ (а) та (3,0-4,8) eВ (б) [мас. % C_{60} ($d \approx 100$ нм, $S_i(100)$): 1 – чистий ПВК (0%); 2 – 0,5 %; 3 – 1,0 %; 4 – 1,5 %; 5 – 2,0 %.

провідності в ділянці енергій міжзонного поглинання зберігається, незважаючи на те, що величини σ змінюються. Водночас, з'являється розмиття енергетичної щільності за рахунок появи домішкових донорних рівнів. При концентрації 2,0 мас. % C_{60} , високочастотне значення оптичної провідності зростає майже у 2 рази при збереженні підвищеної густини домішкових рівнів. Якщо припустити, що взаємодія між компонентами системи відбувається за рахунок π -електронів фулеренів і бензолних кілець полімеру [22], то можемо зробити висновок, що встановлюється електронна структура, яка сприяє зростанню оптичної провідності.

Більш складним виявляється спектр σ у низькоенергетичному діапазоні. Видно, що в діапазоні енергій від 1,3 до 1,65 eВ з'являється широкий максимум оптичної провідності, який розширюється і зміщується під час створення композитів з фулеренами. Лише при 2 мас. % C_{60} він майже зникає і характер спектру $\sigma(E)$ повністю змінюється. Можна припустити, що при вказаній концентрації C_{60} , коли агрегація молекул фулеренів ще відсутня, кількість комплексів з переносом зарядів між органічними молекулами композиту суттєво зростає, що забезпечує підвищення густини електронних станів у діапазоні (1,6-1,8) eВ як наслідок створення додаткових акцепторних рівнів.

Очевидно, що зміна електронної структури композиту ПВК- C_{60} має впливати на спектральну залежність фотолюмінесценції.

Необхідно відмітити, що в плівках ПВК спектр фотолюмінесценції відмінний від того, який спостерігається в розчинах ПВК. В останньому випадку максимум випромінювання відповідає 410 нм [23], а при легуванні плівок комплексами європію та самарію з'являється перенос енергії з додатковою емісією поблизу 600 нм [24]. Аналогічно у випадку термолюмінесценції для плівок ПВК при температурах поблизу 125 К відмічено появу

широкого піка флуоресценції поблизу 550 нм [25].

Для плівок ПВК, одержаних методом осадження, також спостерігається широкий максимум фотолюмінесценції, який займає інтервал від 1,5 до 3,0 eВ (~ 450 -750 нм). Пік фотолюмінесценції має кілька особливостей біля $\sim 1,75$; 2,2 і 2,5 eВ, (рис. 3).

Необхідно відмітити, що при концентраціях 1,5 і 2,0 мас. % C_{60} має місце різке гасіння інтенсивності випромінювання, що свідчить про зменшення гемінальної рекомбінації фотогенерованих електрон-діркових пар, обумовлене захватом електронів фулеренами. У зв'язку з цим всі величини інтенсивностей фотолюмінесценції для композитів були пронормовані за площею (інтегральній інтенсивності в межах максимуму) під піком для ПВК ($s_0 = 7,12$).

Видно, що при малому вмісті молекул C_{60} максимум фотолюмінесценції розширюється в сторону менших частот і втрачає структуру. Із зростанням концентрації фулеренів нормовані значення інтенсивностей падають, з'являється структура ліній випромінювання. Один з максимумів у випадку 1,5 і 2,0 мас. % C_{60} знаходиться поблизу 1,7 eВ, тобто біля максимуму фотолюмінесценції для фулеренів C_{60} (1,69 eВ).

Очевидно, що поява нової структури спектральної залежності фотолюмінесценції вказує на зародження міжмолекулярних комплексів, що впливає на механізм випромінювання.

Висновки

Дослідження оптичної провідності та фотолюмінесценції в різних спектральних діапазонах для плівок ПВК- C_{60} , осаджених на кремнієву підкладку, показують на складний характер трансформації електронної структури композитів у порівнянні з чистими органічними фотопровідними полімерами. Характер цих змін свідчить про

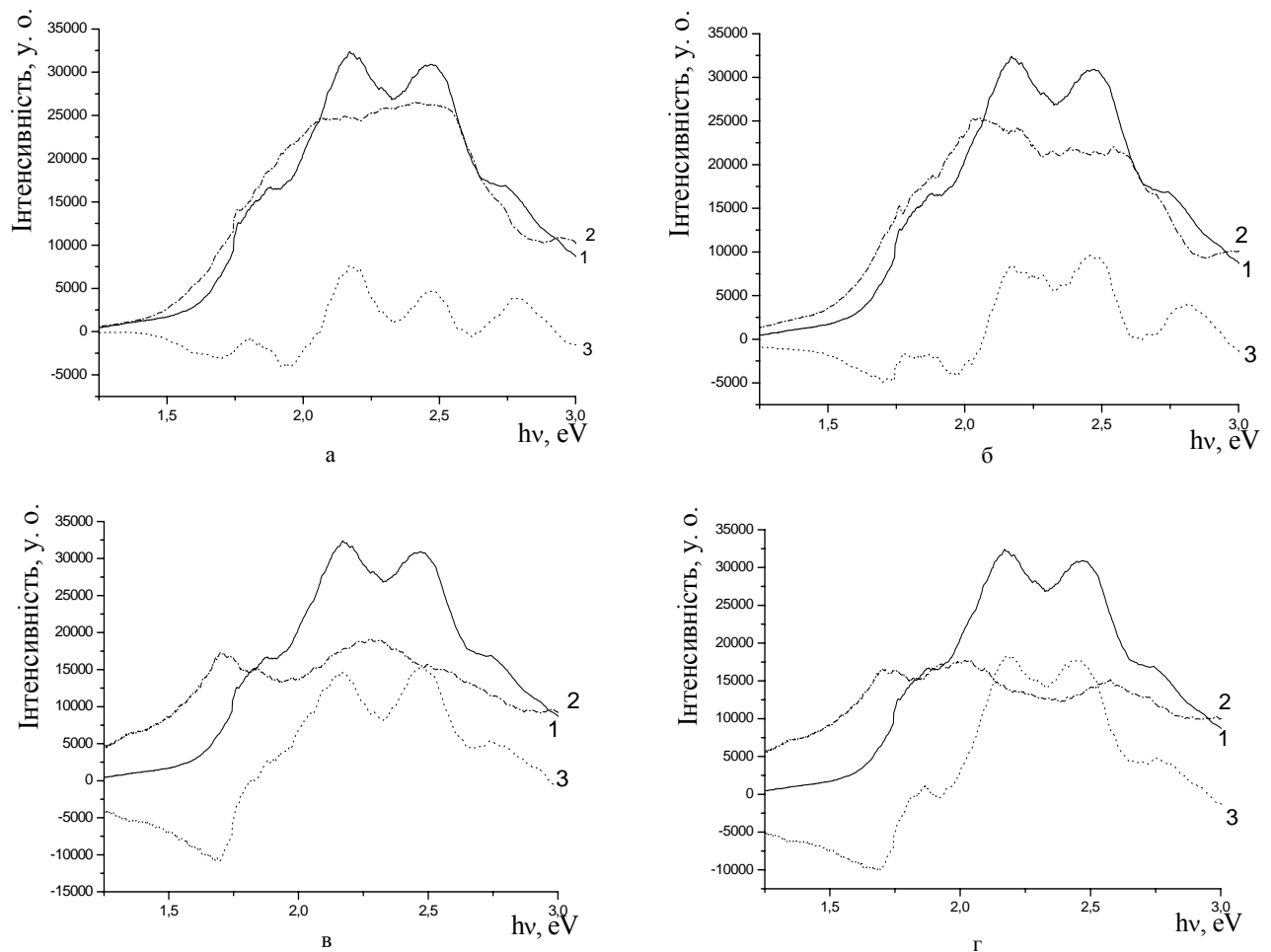


Рис. 3. Спектри фотолумінесценції для осаджених плівок ПВК та їх композитів з фулеренами C_{60} (ваг. % C_{60}): а) 0,5; б) 1,0; в) 1,5; г) 2,0 . 1 – ПВК; 2 – нормоване по площі інтегральної інтенсивності ПВК значення інтенсивності для відповідних композитів; 3 – різниця нормованих величин інтенсивності фотолумінесценції; ($T = 77K$, $\lambda = 351,1\text{ нм}$, $d \approx 100\text{ нм}$, $Si(100)$).

утворення молекулярних комплексів з переносом заряду, концентрація яких, а можливо і механізм взаємодії фулеренів і карбазольних фрагментів, залежить від вмісту молекул C_{60} . Величина оптичної провідності із ростом концентрації C_{60} змінюється як у височастотному діапазоні, так і поблизу **НОМО** рівнів, вказуючи на зміну густини донорних і акцепторних електронних станів при генерації комплексів. Аналогічно трансформується спектр фотолумінесценції, який при концентрації фулеренів 1,5 і 2,0 мас. % розширюється, захвачуючи ділянку випромінювання ПВК і фулеренів.

Це вказує на складну природу взаємодії наномолекул з полімерним оточенням, яка приводить до переносу екситонів, генерованих у матриці, до фулеренів. З іншого боку спостерігається помітне гасіння емісії органічних напівпровідникових полімерів. Як наслідок адсорбції електронів фулеренами, що сприяє розділенню електрон-діркових пар, утворених в центрах фотогенерації, якими виступають молекулярні комплекси з переносом заряду.

Булавін Л.А. – академік НАН України, д.ф.-м.н., професор;
Дмитренко О.П. – доцент, к.ф.-м.н.;
Заболотний М.А. – с.н.с., к.ф.-м.н., старший науковий співробітник;
Білий М.М. – с.н.с., к.ф.-м.н., завідувач лабораторією фізичного факультету КНУ;
Кобус О.С. – аспірант фізичного факультету КНУ;
Куліш М.П. – професор, д.ф.-м.н., завідувач кафедрою фізичного факультету КНУ;
Прилуцький Ю.І. – професор, д.ф.-м.н., професор біологічного факультету КНУ;
Сташук В.С. – професор, д.ф.-м.н., професор фізичного факультету КНУ;
Студзинський С.Л. – доцент, к.х.н, доцент хімічного факультету КНУ;
Гринько Д.О. – с.н.с. к.ф.-м.н. старший науковий співробітник Інституту фізики напівпровідників НАН України.

[1] N.A. Davidenko, M.A. Zabolotny, A.A. Ishchenko, Electronic absorption spectra of symmetric cationic dye in constant electric field // *Spectrochimica acta*, Part A **61**, pp. 213 – 218. (2005).

- [2] Е.Л.Александрова. Светочувствительные полимерные полупроводники // *Физика и техника полупроводников*, **38** (10), (2004).
- [3] N. A. Davidenko, Yu. P. Get'manchuk, M. A. Zabolotnyi, T. G. Zabolotnaya, L. P. Linets, E. V. Mokrinskaya, V. A. Pavlov, S. L. Studzinskiy, and N. G. Chuprina, Photosensitivity of Holographic Recording Media Based on Films of Polymer Compositions with Cadmium Sulfide Nanoparticles // *High Energy Chemistry*, Vol. **40**(6), pp. 410-416, (2006).
- [4] Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, А.К. Кадашук, Н.Г. Кувшинский, Н.И. Остапенко, Ю.А. Скрышевский. Необычные температурные зависимости фотопроводимости и рекомбинационной люминесценции аморфных молекулярных полупроводников, допированных ионными красителями // *ФТТ*, **41** (2), сс. 203-209 (1999).
- [5] Ю.А. Скрышевский, А.К. Кадашук, Н.И. Остапенко. Структурные дефекты в карбазолсодержащих полимерах с примесями полиметиновых красителей // *ФТТ*, **42** (8), сс. 1505-1510 (2000).
- [6] Н.А. Давиденко, С.Л. Студзинский, Н.А. Деревянко, А.А. Ищенко, Ю.А. Скрышевский, А.Д. Аль-Кадими. Особенности фотолюминесценции и рекомбинационной люминесценции аморфных молекулярных полупроводников, допированных органическими красителями // *ФТП*, **36** (10), сс. 1248-1258 (2002).
- [7] Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, Л.И. Костенко, Н.Г. Кувшинский, Д.Д. Мысык, Р.Д. Мысык. Фотопроводимость полимерных композиций с высокой концентрацией органических красителей // *ФТП*, **38** (5), сс. 610-615 (2004).
- [8] Н.А. Давиденко, В.Н. Кокозей, И.И. Давиденко, О.В. Нестерова, Д.В. Шевченко. Необычные фотоэлектрические свойства полимерных композитов содержащих гетерополиядерные комплексы переходных металлов // *ФТП*, **40** (2), сс. 24-254 (2006).
- [9] С.В. Свечников, В.Д. Походенко, П.Ф. Олексенко, Н.Ф. Губа, Л.І. Бережинський, Г.О. Сукач, П.С. Смертенко, Л.Н. Гребинська, Л.У. Фененко. Фотолюмінесценція і поглинання плівок полі-N-епоксипропілкарбазолу і бром-полі-N-епоксипропілкарбазолу з нанорозмірними частинками V_2O_5 // *Фіз. хім. твердого тіла*, **3** (1), сс. 33-39 (2002).
- [10] Ю.А. Скрышевский, А.Ю. Вахним. Механизмы возбуждения фосфоросценции пирена в фотопроводящей полимерной матрице // *ФТТ*, **49** (6), сс. 842-848 (2007).
- [11] Н.В. Каманина, М.О. Искандаров, А.А. Никитчев. Оптические исследования системы полиимид-фуллерен в ближнем ИК-диапазоне спектра ($\lambda = 1047\text{nm}$) // *Письма в ЖТФ*, **29** (16), сс. 29-38 (2003).
- [12] A. Jtaya, I. Suzuki, Y. Tsuboi, H. Miyasaka. Photoinduced electron transfer processes of C_{60} -doped poly (N-vinylcarbazole) films as revealed by picosecond laser photolysis // *J. Phys. Chem. B*, **101**, pp. 5118-5123 (1997).
- [13] C. Wang, Z.-X. Guo, S. Fu, W. Wu, D. Zhu. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures // *Prog. Polym. Sci.* **29**, pp. 1079-1141 (2004).
- [14] Н.В. Каманина, Л.Н. Капорский, А. Leyderman, A. Barrientos. Исследование эффекта оптического ограничения лазерного излучения в фуллеренсодержащей системе СОАНР-полиимид // *Письма в ЖТФ*, **26** (7), сс. 24-30 (2000).
- [15] Н.В. Каманина, М.О. Искандаров, А.А. Никитчев. Оптические исследования системы 2 - (n - пролинол) - 5 - нитропиридин-фуллерен в среднем ИК-диапазоне спектра // *Письма в ЖТФ*, **29** (8), сс. 62-68 (2003).
- [16] В.В. Слободяник, А.Н. Файдыш, В.Н. Ящук, О.В. Мавреник, Л.Н. Федорова. Изменение поглощения и флуоресценции поливинилкарбазола и его сополимеров при фотоокислении // *Высокомолекуляр. соед.* **20A** (10), сс. 2264-2268 (1978).
- [17] О.Р. Dmytrenko, М.Р. Kulish, Е.М. Shpilevskiy, L.V. Poperenko, I.V. Yurglevych, S. Shulze, M. Hietschold, Yu.I. Prylutskyu, L.A. Matveeva. The connection between optical properties and electron structure of Cu- C_{60} single-layer films // *Funct. Mater.* **10** (3), сс. 521-524 (2003).
- [18] О.Р. Dmytrenko, N.M. Belyi, I.N. Dmytruk, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutskyu, E.M. Shpilevsky, M. Hietschold, S. Schulze, P. Scharff. Structure and photoluminescence of single-emulsion C_{60} and Cu- C_{60} films // *Fuller., nanot., carbon nanostruct.*, **12** (1), pp. 317-323 (2004).
- [19] F.-C. Chen, S.-C. Chang, G. He, S. Pyo, Y. Yang, M. Kurotaki, J. Kido. Energy transfer and triplet exciton confinement in polymeric electrophosphorescent devices // *J. Pol. Sci. Part B: Pol. Phys.*, **41** pp. 2681-2690 (2003).
- [20] J. Yang, K.C. Gordon, A.J. McQuillan. Photoexcited carriers in organic light emitting materials and blended films observed by surface photovoltage spectroscopy // *Phys. Rev. B*, **71**, p. 155209 (2005).
- [21] W. Lo, R.A. Jones, S.C. Allen, J.C. Heikenfeld, A.J. Steckl. Maximizing Alq₃ OLED internal and external efficiencies: charge balanced device structure and color conversion out coupling lenses // *J. Displ. Technol.*, **2** (2), pp. 143-152 (2006).
- [22] Ю.Ф. Бирюлин, Е.Ю. Меленевская, С.Н. Миков, С.Е. Орлов, В.Д. Петриков, Д.А. Сыкманов, В.Н. Згонник. Оптические свойства фуллеренсодержащих свободных пленок полидиметилфениленоксида // *ФТП*, **37** (1), сс. 110-113 (2003).

- [23] H.Y. Byun, I.J. Chung, H.-K. Shim, C.Y. Kim. Optoelectronic and photophysical properties of polyfluorene blends as side-chain length and shape // *Macromolec.*, **37**, pp. 6945-6953 (2004).
- [24] M.A. Diaz-Garcia, S.F. de Avila, M.G. Kuzyk. Energy transfer from organics to rare – earth complexes // *Appl. Phys. Lett.* **81** (21), pp. 3924-3926 (2002).
- [25] E. Mandowoska, A. Mandowski, J. Swiatek. Ultraweak spectrally resolved thermoluminescence in polymers // *Macromol. Symp.*, **212**, pp. 251-256 (2004).

L.A. Bulavin¹, O.P. Dmytrenko¹, M.A. Zabolotnyy¹, N.M. Belyy¹, E.S. Kobus¹,
N.P. Kulish¹, Yu.I. Prylutskyy¹, V.S. Stashchuk¹, S.L. Studzinskyy¹, D.A. Gryn'ko²

Photoprocesses in Carbazole-Content Films of the Molecular Complexes with Fullerenes

¹*Kyiv National Shevchenko University, Departments of Physics, Biophysics and Chemistry of High-Molecular Compounds, Volodymyrska Str., 64, 01033 kyiv, Ukraine*

²*Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine, pr. Nauky 45, 03028 Kyiv, Ukraine*

The investigation of optical conductivity and photoluminescence both of precipitated on silicon substrate poly-N-vinylcarbazole (PVK) films and its composites with fullerenes C₆₀. Transformation of optical conductivity and photoluminescence spectral dependences is observed with increase of fullerene concentration from 0,5 to 2,0 weight %. This fact indicates on rebuilding of organic semiconductor polymer electron structure which related with formation molecular complexes with charge transfer. An appearance of these complexes goes with increase of density both of electron acceptor and donor states as well as extinction of PVK photoluminescence, which promotes separating of generated in photocenters electron-hole pairs. The photocenters are intermolecular complexes.