

Узкополосная люминесценция полиэтилена и политетрафторэтилена в ближней ультрафиолетовой области спектра

© М.Е. Компан, И.Г. Аксянов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kompan@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 21 августа 2008 г.)

Обнаружена узкополосная люминесценция на коротковолновом крае спектра люминесценции широко используемых полимеров — полиэтилена и политетрафторэтилена (тефлона). По совокупности признаков обнаруженная люминесценция интерпретирована как излучение, возникающее при рекомбинации разорванных C—C-связей полимерных цепей.

PACS: 78.55.Kz, 71.35.-y

1. Введение

Наиболее часто люминесценцию исследуют в полимерных материалах, которые содержат так называемые хромофорные группы — фрагменты молекул с ярко выраженными оптическими свойствами в видимой области спектра. К таким материалам, в частности, относятся вещества, используемые в качестве лазерных красителей [1], и другие материалы с оптически активными молекулярными орбиталями, такие как нафталин, антрацен. В последние годы активно исследуется люминесценция так называемых органических полупроводников, аналогичная по своей природе хорошо изученной межзонной люминесценции неорганических полупроводников [2,3].

Среди методов, применяемых для исследования и характеристики большинства полимерных материалов, в особенности для полимеров конструкционного назначения, фотолюминесценцию обычно не используют [4,5]. Существуют лишь единичные публикации по фотолюминесценции в таких широко применяемых полимерах, как полиэтилен и тефлон. Например, в [6] люминесценция в полиэтилене исследуется как диссипативный процесс, имеющий общие механизмы с электрическим пробоем и несущий информацию об этих механизмах. В [7] исследуется термолюминесценция предвательно облученного полиэтилена. Цель и выводы работы [7] направлены на выяснение механизмов дефектообразования в этом материале.

В настоящей работе сообщается о наблюдении узких полос фотолюминесценции полиэтилена и политетрафторэтилена (тефлона) в ближней ультрафиолетовой области спектра.

2. Эксперимент

Эксперименты по люминесценции проводились с использованием в качестве источника возбуждения импульсного ультрафиолетового лазера с длиной волны 337 nm (энергия кванта 3.7 eV). Для устранения линий свечения газового разряда излучение лазера

дополнительно проходило двойной призмный монохроматор. Рекомбинационное излучение фокусировалось зеркальной оптикой на входной щели двойного решеточного монохроматора с ФЭУ 79 в качестве фотоприемника. Спектры люминесценции регистрировались в цифровой форме. Приведенные в работе спектры не корректированы на спектральную чувствительность установки, так как в скорректированной форме спектры содержали исключительно интенсивные узкие полосы в ультрафиолетовой области, в масштабе которых полосы в видимой области не просматривались.

В качестве образцов для исследования использовались как промышленные образцы полиэтилена высокого давления (пленки), так и специально приготовленные образцы полиэтилена из 2% раствора в декалине и из расплава. Образцы политетрафторэтилена (Фторопласт-4) представляли собой пленки и объемные образцы. Эксперименты проводились в области температур 77–300 К.

3. Результаты

Основным результатом является наблюдение узких полос на коротковолновом крае спектра фотолюминесценции образцов полиэтилена и политетрафторэтилена. Указанные полосы отстоят примерно на 0.3 eV от лазерной линии возбуждения (~ 8% от ее энергии) и демонстрируют поведение, типичное для узких (экситонных) полос на коротковолновом крае спектра кристаллических материалов. Интенсивность этих полос с понижением температуры возрастает, полосы сужаются, а положение их смещается к высокоэнергетическому краю спектра. В некоторых случаях проявляется дублетный характер узкой полосы.

Также во всех спектрах наблюдаются широкие полосы в видимой области. При уменьшении температуры относительная интенсивность этих полос меняется (чаще уменьшается). Такое поведение характерно и для спектров образцов политетрафторэтилена (рис. 1). Полосы в видимой области не являются предметом настоящей работы.

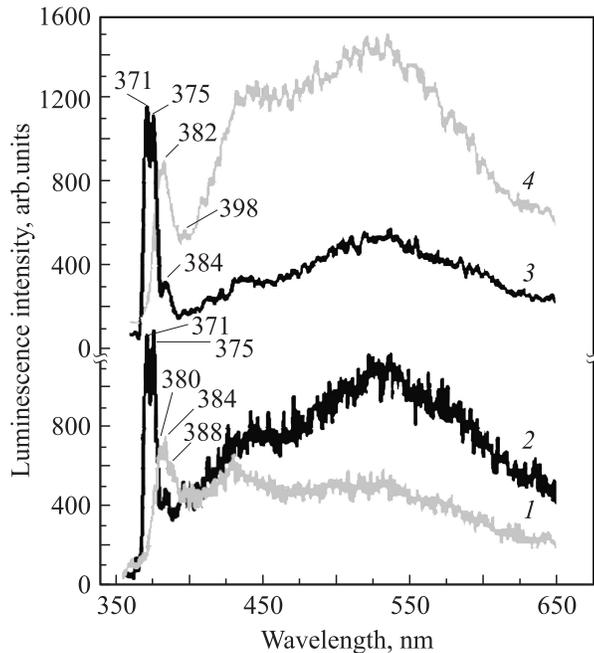


Рис. 1. Спектры люминесценции образца политетрафторэтилена (Тефлон 4, пленка $30\ \mu\text{m}$) (1, 2) и образца полиэтилена высокого давления (пленка $50\ \mu\text{m}$) (3, 4), полученные при аналогичных условиях эксперимента при 300 (1, 3) и 77 К (2, 4). Числа — положения узких полос в спектрах. Спектры нормированы на высоту узкополосных пиков на коротковолновом крае спектров. Обращает на себя внимание сходство положений основных пиков в спектрах двух материалов.

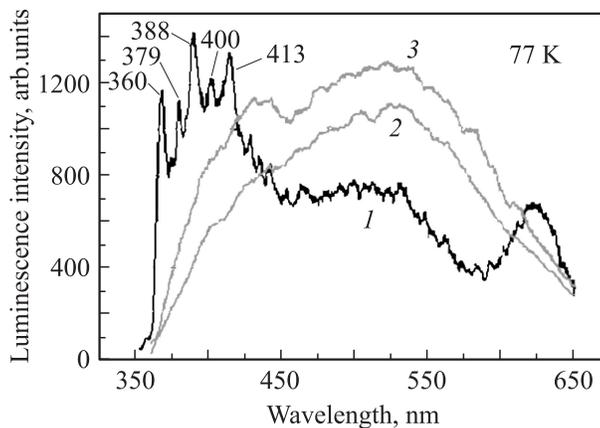


Рис. 2. Спектры люминесценции образцов полиэтилена, полученных по различной технологии. Спектр 1 — образец получен из расплава, 2, 3 — образцы получены из 2% раствора в декалине.

Следует отметить, что и в образцах полиэтилена узкая полоса не одинаковая и наблюдается не у всех типов материалов. Например, для имевшихся образцов, полученных из 2% раствора в декалине, в спектре наблюдаются лишь широкие полосы в видимой области существенно, примерно на $1.5\ \text{eV}$, ниже положения ли-

нии возбуждения. Такие полосы в оптике кристаллических полупроводников принято приписывать рекомбинации с участием локальных центров (дефектов), что без каких-либо проблем переносится на полимерные материалы. А в спектре люминесценции образца полиэтилена, полученного из расплава, в области $370\text{--}390\ \text{nm}$ наблюдается целый набор узких компонент (рис. 2).

Различие спектров образцов, полученных по разным технологиям, характерно почти для любых материалов. В контексте настоящей работы важно, что в образцы, получаемые из раствора, вносились добавки антиоксиданта, а в образце, полученном из расплава, таких добавок не было. Но как раз в последнем случае на коротковолновом крае спектра узкие полосы наблюдаются, а в образцах из раствора — нет. Это с большой вероятностью позволяет считать, что обнаруженные узкие полосы обусловлены люминесценцией основного материала, а не технологических добавок. К тому же выводу можно прийти на основании сходства спектров люминесценции образцов полиэтилена и политетрафторэтилена.

Отметим также, что близкие по положению узкие полосы обнаружены нами и в спектрах люминесценции сульфированных производных тефлона.

Время послесвечения всех полос в зарегистрированных спектрах было менее $1\ \mu\text{s}$.

Для контроля установки регистрировался спектр известного полупроводникового материала, люминесцирующего в близкой спектральной области. На рис. 3 приведен спектр эпитаксиальной пленки нитрида галлия, зарегистрированный на той же установке при аналогичных условиях. На этом спектре также четко просматривается узкая полоса на коротковолновом крае спектра испускания. Примечательно (и далее это будет затронуто в обсуждении), что узкая полоса на краю спектра GaN при уменьшении температуры ведет себя аналогично обнаруженным полосам в спектрах полимеров.

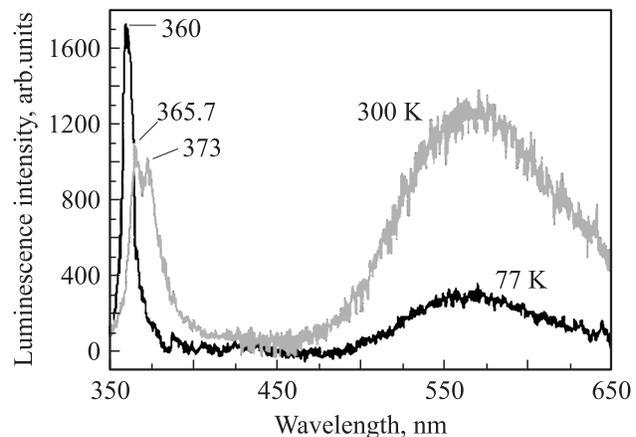


Рис. 3. Спектры люминесценции эпитаксиальной пленки нитрида галлия (GaN), выращенной на многослойной подложке (Si bulk /SiC 50 nm/AlN 10 nm). Числа — положения узких пиков в экситонной области.

4. Обсуждение результатов

Прямым результатом работы является наблюдение нового типа люминесценции у известных полимеров, имеющих широкий спектр применения.

Основной интерес представляет выяснение природы обнаруженных полос люминесценции. При этом наиболее интересным является то, что поведение обнаруженных полос оказалось аналогичным поведению полос экситонной люминесценции полупроводников. Как указывалось выше, для обнаруженных полос характерны сужение, увеличение интенсивности и сдвиг в более короткие длины волн при понижении температуры. Совокупность таких фактов в случае узких полос на коротковолновом крае спектров полупроводниковых пленок является достаточной для интерпретации полос как экситонной люминесценции.

Экситон — фундаментальное понятие физики твердого тела. Экситон Ванье–Мотта [8] — связанное состояние подвижных электрона и дырки, водородоподобный объект большого радиуса, типично порядка сотни ангстрем. Для люминесценции такого экситона характерны узкие линии (иногда — серии линий) на коротковолновом крае спектров люминесценции. Экситоны известны в том числе в органических кристаллах и в ряде полимеров, таких, например, как полифенилен–винилен (PPV). Однако, несмотря на внешнюю аналогию между приведенными спектрами полимерных и полупроводниковых образцов, прямой перенос идеологии полупроводниковых экситонов на полимеры в данном случае затруднен.

Возникающая проблема связана с неопределенностью энергетической зоны в случае полимеров. В случае полупроводников соотношение между спектральными положениями возбуждения и люминесценции понятно. В случае спектра на рис. 3 квант света с энергией 3.7 eV возбуждает межзонный переход в нитриде галлия (GaN), люминесценция наблюдается на длине волны 360–370 nm с энергией кванта около 3.4 eV, что по энергии меньше ширины запрещенной зоны материала. И хотя приведенный спектр не позволяет детально интерпретировать полосу 360–370 nm, остаются возможные варианты экситона, локализованного на различных точечных примесях (люминесценция свободного экситона обычно слаба), однако в целом энергетические соотношения понятно соотносятся друг с другом.

Разброс величин, приводимых в литературе, по которым можно оценить положение края поглощения полиэтилена, достаточно велик. Например, в [9] указывается, что в насыщенных углеводородах оптическое поглощение отсутствует до 200 nm (6.2 eV). В наших экспериментах энергия кванта возбуждения равна 3.7 eV, что по энергии заметно меньше указанных величин. Не анализируя точность приведенной в [9] величины, отметим главное — в нашем случае нельзя утверждать о реализации межзонного возбуждения.

Естественно, оптическое поглощение в области ниже края поглощения возможно, например, в так называемых

хвостах плотности состояний, в полосах поглощения, связанных с дефектами, или в отдельных молекулярных орбиталях. Известно, что поглощение света именно в этой спектральной области (ближний УФ) является причиной деградации полимеров. В [10] указывается, что свет с длиной волны 340 nm приводит к разрыву $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$ связи с образованием двух метил-радикалов. В [11] показало, что при облучении с длиной волны около 300 nm скорость деградации полимеров обсуждаемого типа максимальна.

Ссылаясь на эти работы, тем не менее отметим, что данные, получаемые при исследовании фотодеградации (по добавочному ИК-поглощению, появлению ЭПР-центров, изменению прочности), характеризуют задержанные последствия первичного поглощения света и могут являться только косвенными аргументами.

В [12,13] для энергии разрыва C—C -связи в молекуле этана приводится величина 3.6 eV. Эта величина почти точно совпадает с энергией кванта используемого света возбуждения 3.7 eV. С учетом дополнительного подтверждения этого значения в работах, приведенных выше, можно утверждать, что в наших экспериментах первичное действие света возбуждения должно приводить к разрыву C—C -связи в полимерной цепи. Обнаружение почти совпадающих полос в спектрах нескольких типов материалов, имеющих сходный характер основной полимерной цепи (полиэтилен и политетрафторэтилен, а также сульфированные производные тефлона) также подтверждает предположение о единой природе первичного акта возбуждения люминесценции в исследованных материалах — разрыве C—C -связи.

Кроме того, учтем, что в экспериментах не наблюдались эффекты уменьшения интенсивности люминесценции со временем при постоянном возбуждении. Это дает основание считать, что параллельно с разрушением связей с достаточной скоростью идет процесс их восстановления. Отсюда можно предположить, что наблюдаемая люминесценция представляет собой рекомбинационное излучение, возникающее при восстановлении валентных связей в полимерной цепи. Достаточно большая скорость затухания люминесценции обнаруженных полос согласуется с этим предположением.

Попытка более конкретной интерпретации экспериментальных данных приводит к следующей проблеме. Внешние проявления обнаруженной люминесценции в деталях аналогичны экситонной фотолюминесценции в таких хорошо изученных кристаллических материалах, как полупроводники. В свою очередь понятие экситона предполагает подвижность по крайней мере одного из носителей заряда. Но, как показано выше, энергия кванта возбуждения явно недостаточна для возбуждения в фундаментальной полосе поглощения, т.е. для возбуждения электрона и дырки в соответствующие зоны. Если же принять предположение о поглощении света с образованием радикалов, как это следует из химических представлений, то и люминесценция, скорее, должна иметь иной характер, типичный для люминесценции

локального центра — широкую полосу, возможно, с медленным временем послесвечения.

Возможным разрешением этого противоречия было бы предположение о делокализации одного из возбужденных носителей. Но тогда возникает вопрос о том, куда именно мог бы делокализоваться носитель, если дно зоны выше уровня поглощения примерно на 0.3 eV. Возможно, и даже представляет вероятным, что благодаря пластичной природе полимера и некоторой разупорядоченности линейных цепей молекул могут образовываться области с частичным уменьшением ширины запрещенной зоны. Тогда подвижные носители могли бы быть локализованы в такой ограниченной области и демонстрировать характеристики, подобные экситонным, при рекомбинации. Принятие такой гипотезы позволило бы связать наблюдаемые факты и общие представления.

Второе возможное предположение — делокализация носителя в полимерной цепи. Известно, что волновые функции валентных электронов в молекулах, например, бензола, антрацена делокализованы, что и приводит к появлению люминесценции, характерной для молекулы в целом. Возможно, подобным образом возбужденные носители могут быть делокализованы на участке полимерной цепи около разрыва, и это также может обусловить появление экситонноподобных эффектов.

Хотя второй механизм делокализации менее ясен в деталях, экспериментальные данные свидетельствуют, скорее, именно в его пользу. Представляется, что важным аргументом в пользу такого предположения является малая ширина обсуждаемой полосы люминесценции, которая наблюдалась в наших экспериментах. Это, скорее всего, было бы не так, если бы локализация проходила в случайных минимумах потенциала, как это предполагается по первому механизму.

В целом, высказанное выше предположение о том, что обнаруженная люминесценция представляет собой рекомбинационное излучение при восстановлении разорванных полимерных цепей, представляется достаточно вероятным. В деталях природа обнаруженных узких полос, безусловно, не может считаться окончательно установленной. Однако уже ясно, что выяснение деталей затрагивает многие вопросы физики полимеров и тем самым дает дополнительный материал для ее развития.

5. Заключение

Обнаружена узкополосная фотолюминесценция в области ближнего ультрафиолета у таких широко распространенных полимерных материалов, как полиэтилен и политетрафторэтилен (тефлон). Спектры обнаруженной люминесценции демонстрируют детальную аналогию со спектрами экситонной люминесценции полупроводниковых материалов. В то же время по совокупности аргументов показано, что это излучение не может принадлежать экситоном в традиционном понимании. Высказано предположение, что наблюдаемая люминесцен-

ция представляет собой рекомбинационное излучение при восстановлении полимерных цепей. При этом на основании узости полос обнаруженной люминесценции также приходится предположить, что рекомбинирующие носители не связаны жестко в образующихся радикалах, как это следует из химических представлений, а сохраняют некоторую подвижность в окрестности разрыва.

Авторы благодарят В.А. Закревского за полезные обсуждения и Л.П. Мясникову за предоставление образцов полиэтилена, полученных по различной технологии.

Список литературы

- [1] Д. О'Шиа, Р. Колден, У. Родс. Лазерная техника. Атомиздат, М. (1980).
- [2] Ф. Гарнье. УФН **157**, 513 (1989).
- [3] Y. Yang. MRS Bull. **22**, 31 (1997).
- [4] R.M. Silverstein, F.X. Webster. Spectroscopic identification of organic compounds. Wiley & Sons, N.Y. (1994). 130 p.
- [5] В.Н. Митькин, И.П. Асанов, Л.Н. Мазалов. ЖСК **43**, 908 (2002).
- [6] J. Jonsson, B. Ranby, D. Mary, C. Laurent, C. Mayoux. IEEE Trans. Dielectric Electrical Insulations **2**, 107 (1995).
- [7] L. Myasnikova, N. Blashenkov, Yu. Boiko, E. Ivan'kova, A. Kalachev, D. Lebedev, V. Marikhin, E. Radovanoca. Macromolecular Symposia **242**, 182 (2005).
- [8] G.H. Wannier. Phys. Rev. **52**, 191 (1937).
- [9] Л.А. Казичина, Н.Б. Куплетская. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Высш. шк., М. (1971). 259 с.
- [10] Г.Я. Гордон. Стабилизация синтетических полимеров. Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит. М. (1963). 299 с.
- [11] C.P. Vale, W.G.K. Taylor. Chem. Industr. **4**, 268 (1961).
- [12] В.А. Закревский, В.А. Пахотин. Высокомолекуляр. соединения А **22**, 658 (1981).
- [13] Р. Джонстон. Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков. Мир, М. (1975). 96 с.