

# Нелинейные оптические свойства нанокompозитов ПВК—C<sub>60</sub>

© М.А. Заболотный, Е.С. Кобус, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Н.М. Белый, Е.В. Стасюк, Ю.М. Барабаш\*, Г.И. Довбешко\*, Е.М. Фесенко\*, Ю.П. Пирятинский\*, Д.А. Гринько\*\*

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,  
Киев, Украина

\* Институт физики НАН Украины,  
Киев, Украина

\*\* Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,  
Киев, Украина

E-mail: zabolotny@univ.kiev.ua

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 22 июня 2009 г.)

Изучено влияние на спектры ИК-поглощения и люминесценции композита ПВК—C<sub>60</sub>, полученного с помощью технологии вакуумного напыления, концентрации фуллерена и температуры образца. Показано, что спектры люминесценции композитов, полученных с помощью напыления в вакууме на подложки, существенно отличаются как от спектров образцов, приготовленных с помощью полива раствором ПВК в толуоле тех же подложек, так и от спектров образцов, синтезированных при использовании напыления в атмосфере инертного газа. Предложено объяснение этого явления. Установлено, что с ростом концентрации C<sub>60</sub> в слоях ПВК—C<sub>60</sub> увеличиваются размеры поглощающих ИК-излучение структур. Экспериментально доказано, что под действием света с длиной волны 514.5 nm в композитах ПВК—C<sub>60</sub> происходят фотоиндуцированные реверсивные изменения, приводящие к нетривиальным концентрационно-зависимым изменениям спектра люминесценции.

## 1. Введение

Интерес к исследованию аморфных органических молекулярных полупроводников определяется возможностью использования этих систем в качестве оптических регистрирующих сред, элементов молекулярной и оптоэлектроники, поскольку они обладают управляемым спектром поглощения, структурной гибкостью, значительной световой и низкой темновой фотопроводимостью, также способностью к фотогенерации долгоживущих электронно-дырочных пар [1–3]. Наиболее широко используются карбазолсодержащие аморфные молекулярные полупроводники на основе поли-N-винилкарбазола (ПВК) и поли-N-эпоксипропилкарбазола, которые для сенсibilизации внутреннего фотоэффекта допируются молекулярными добавками, создающими совместно с аморфными молекулярными полупроводниками комплексы с переносом заряда. Однако обычно используемые (нефуллеренсодержащие) добавки, в частности ионные красители, ухудшают механическую и спектральную стабильность аморфных органических полупроводников и являются причиной появления новых электронных состояний, связанных с конформационными изменениями в полимерах [2,4].

При изучении влияния фуллереновых примесей на свойства допированных полимеров была исследована [3] инерционная оптическая нелинейность фоторефрактивных полимерных композиций на основе ПВК и C<sub>60</sub>. Однако невыясненным остается вопрос о том, в какой мере нелинейные эффекты зависят от температуры образца, концентрации C<sub>60</sub>, длины волны и интенсивности возбуждающего света (т.е. в какой мере эффекты носят кооперативный характер). Высокая вероятность реализа-

ции кооперативного характера взаимодействий в фуллеренсодержащих композитах обусловлена способностью молекул фуллерена принимать до шести электронов. Использование кооперативного характера взаимодействия может позволить создавать комплексы, состоящие из молекулы фуллерена или фуллеренового кластера и нескольких полимерных молекул, что должно, с одной стороны, облегчить транспорт экситонов и носителей заряда, а с другой — неаддитивным образом изменять свойства композита полимер—фуллерен с помощью изменения концентрации сенсibilизатора. Действительно, использование фуллеренов в качестве сенсibilизирующих добавок к ПВК позволяет получать композиты, обладающие гигантской динамической оптической нелинейностью [5], а также увеличенной фотопроводимостью [2]. Дополнительным основанием для использования фуллеренов в качестве электронно-акцепторного сенсibilизатора карбазолсодержащих полимеров является сравнимость ширины запрещенной зоны молекул фуллерена с энергией кванта видимого света [6].

Важной задачей, возникающей при синтезе композитов полимер—фуллерен, является необходимость обеспечения минимальных размеров компонентов композита с целью обеспечения возможности их соединения на молекулярном уровне. Это обусловлено тем, что как высокая электронодефицитность, так и способность взаимодействия фуллеренов со свободными радикалами проявляются в большинстве случаев при отсутствии их агрегирования [3,7]. При модификации полимерных систем с помощью добавления C<sub>60</sub> существенными факторами являются сила взаимодействия полимера с фуллереном и длительность межмолекулярных контактов в композите фуллерен—полимер [8]. Передача энер-

гии внутри композита происходит при определенном взаимном расположении взаимодействующих молекул, которое реализуется в результате длительного контакта этих молекул.

Отметим, что акцепторные сенсibilизаторы, образующие с электронно-донорными карбазольными группами межмолекулярные комплексы с переносом заряда, влияют на передачу энергии электронного возбуждения. Эта энергия определяется взаимодействием между фуллереном и полимером. Мерой такого межмолекулярного взаимодействия могут быть изменения в спектрах фотолюминесценции, обусловленные тушением люминесценции карбазолсодержащих молекул фуллеренами. Это явление обусловлено структурной реорганизацией полимеров и возникновением дефектов структуры, которые влияют на миграцию энергии электронного возбуждения. По изменениям спектра люминесценции можно получить информацию [8] об особенностях взаимодействия полимера с фуллереном.

Настоящая работа посвящена изучению влияния на спектр люминесценции композита ПВК–фуллерен, полученного методом вакуумного напыления, концентрации фуллерена и температуры образца. Целью работы являлась разработка новых материалов с оптически и термически управляемым спектром люминесценции.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Исследованы спектры фотолюминесценции и поглощения в инфракрасной (ИК) области спектра пленок ПВК, содержащих C<sub>60</sub>. Концентрация фуллеренов в образцах варьировалась в пределах от 0.5 до 5 wt.%.

При фотолюминесцентном и ИК-анализе использовались образцы композитных полимерных пленок с примесью фуллеренов, полученные путем одновременного напыления молекул обоих компонентов на подложки Si(100) с двух отдельных нагревателей, размещенных в вакуумной камере. В каждом из нагревателей содержалось одно из веществ, т.е. полимеры или фуллерены C<sub>60</sub>. Температура нагрева печек подбиралась исходя из значений температуры сублимации каждого компонента. Перед напылением подложка, а также порошки полимера и фуллеренов длительное время прогревались в вакууме с целью удаления молекул органических растворителей. Толщина пленок составляла около 100 nm. Малые значения толщины образцов, концентраций C<sub>60</sub>, а также незначительная величина интенсивности возбуждающего света обеспечивали независимость коэффициента поглощения образца от толщины пленки [9]. (Невыполнение закона Бугера возможно, если оптические характеристики среды зависят от интенсивности света [5], а толщина образца такова, что внутри его интенсивность поглощающегося света существенно меняется).

Фотолюминесценция пленок ПВК/C<sub>60</sub> исследовалась при температурах  $T = 300$  и  $77$  К. Для возбуждения использовался непрерывный аргоновый лазер

( $\lambda = 514.5$  nm). Плотность мощности в пучке не превышала  $1$  W/cm<sup>2</sup>. Размер области освещения мишени не изменялся.

Спектры поглощения напыленных пленок комплекса ПВК–C<sub>60</sub> и C<sub>60</sub> в ИК-области измерялись с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 66 в области  $4000$ – $400$  cm<sup>-1</sup> при комнатной температуре.

## 3. Экспериментальные результаты и их анализ

Спектры фотолюминесценции определялись как для исходных реагентов, так и для их композитов. На рис. 1, *a* показан спектр фотолюминесценции напыленного ПВК, измеренный при температуре  $77$  К. Он характеризуется присутствием двух максимумов в области  $580$  и  $690$  nm. Отметим, что спектр люминесценции, приведенный на рис. 1, *a*, существенно отличается как от спектров образцов, приготовленных при поливе подложек раствором ПВК в толуоле [10], так и от спектров образцов, синтезированных методом напыления в атмосфере инертного газа [5]. Этот факт может быть объяснен с помощью предположения, что в про-

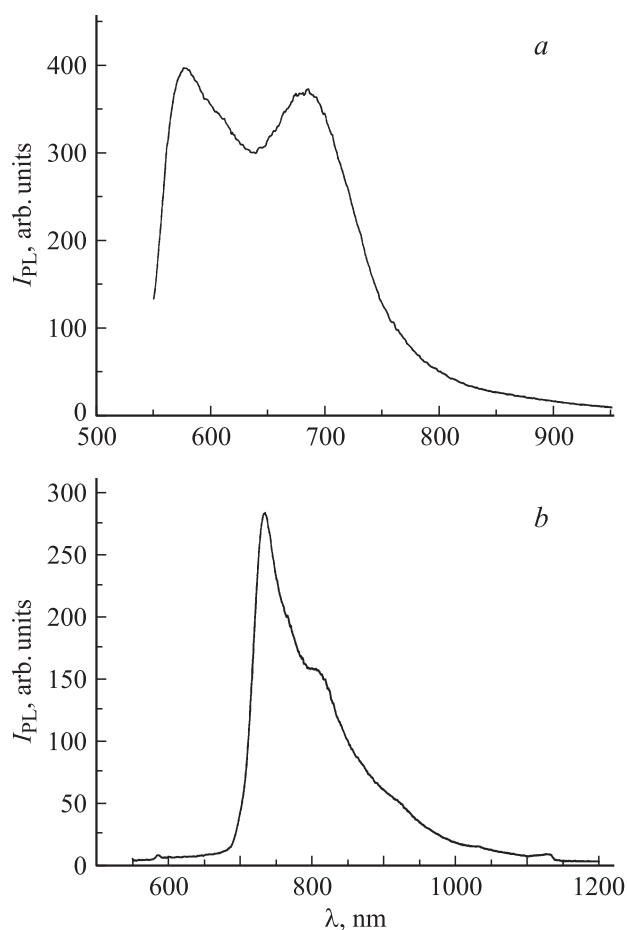
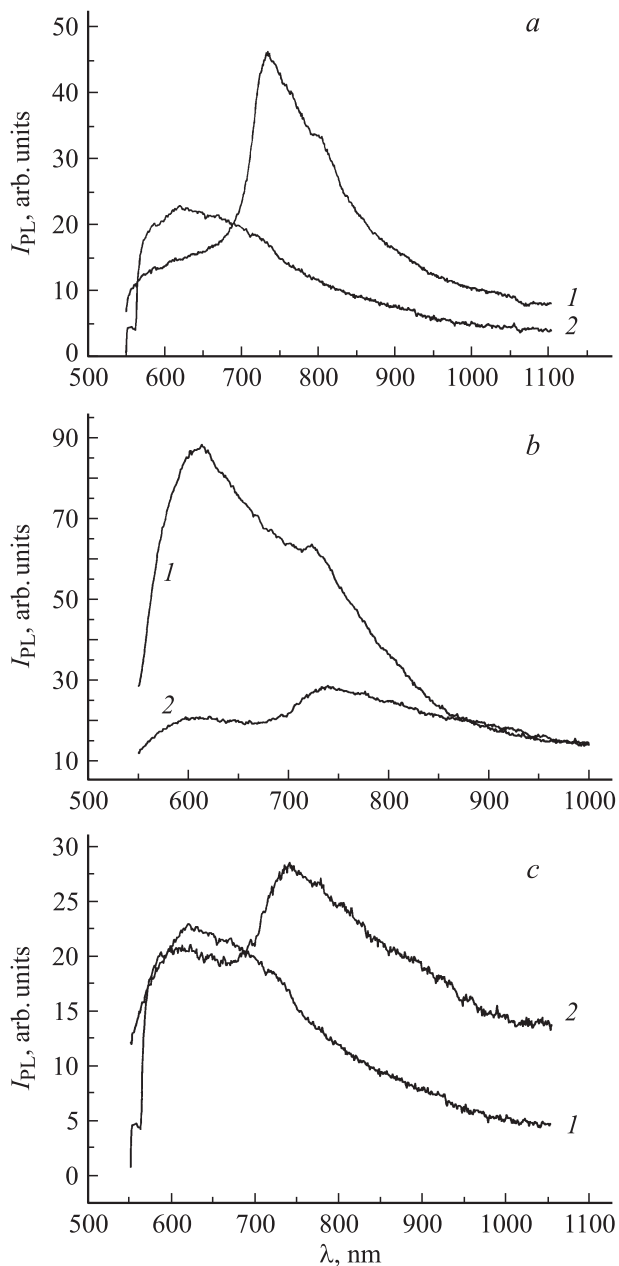


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции напыленных ПВК (*a*) и C<sub>60</sub> (*b*).  $\lambda = 514.5$  nm,  $T = 77$  К.



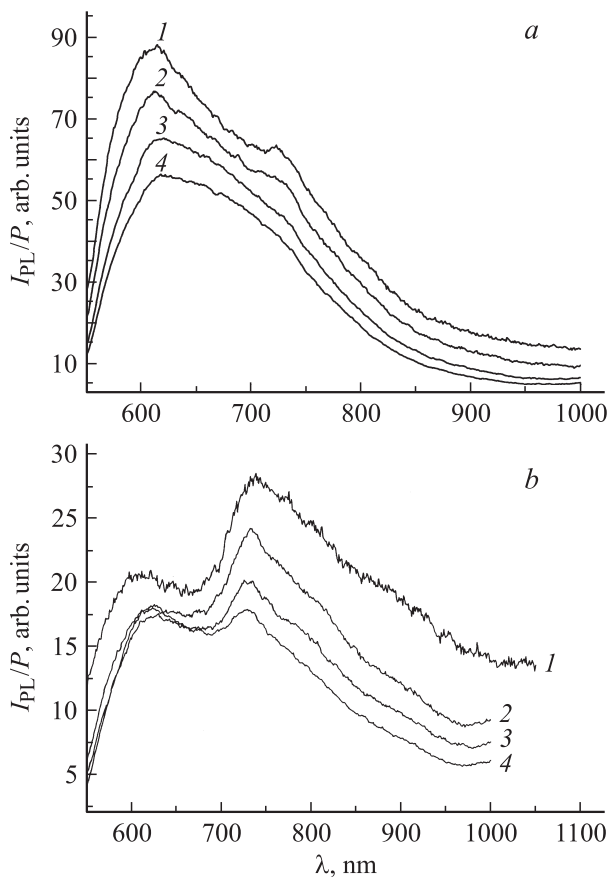
**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции нанокompозитов ПВК + 3 wt.%  $C_{60}$  (1) и ПВК + 0.5 wt.%  $C_{60}$  (2) при  $T = 77$  (a) и 300 К (b), а также спектр фотолюминесценции ПВК + 0.5 wt.%  $C_{60}$  при  $T = 77$  (1) и 300 К (2) ( $\lambda = 514.5$  nm,  $P = 0.7$  W/cm<sup>2</sup>).

цессе испарения молекул ПВК происходит их распад на отдельные фрагменты, характер которых зависит от свойств среды, в которой происходит испарение (ее состав, давление). При осаждении фрагментов молекул происходит реполимеризация и упаковка молекул ПВК. Отсюда следует вывод, что структура ПВК, его оптические и, возможно, реологические свойства зависят от технологии приготовления образца.

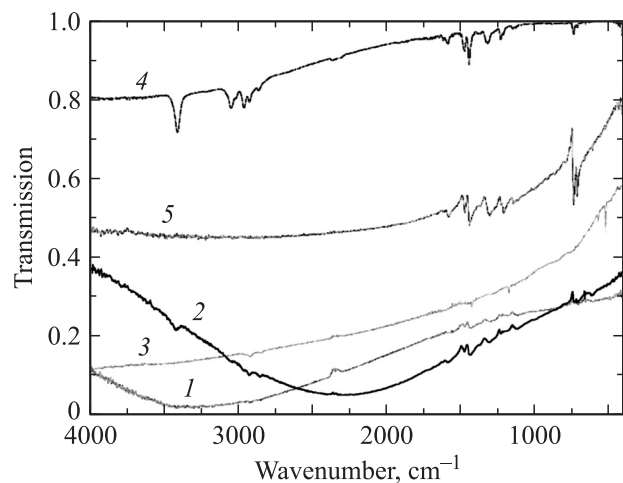
Спектр фотолюминесценции  $C_{60}$  (рис. 1, b) также имеет два максимума. Наиболее интенсивный из них

вблизи 735 nm, а второй максимум наблюдается как плечо первого, расположенное в области 804 nm.

На рис. 2, a приведены спектры фотолюминесценции, измеренные при температуре  $T = 77$  К для нанокompозитов ПВК + 3 wt.%  $C_{60}$  (кривая 1) и ПВК + 0.5 wt.%  $C_{60}$  (кривая 2). Сравнение рис. 2, a и 1, a, b показывает, что положения максимумов спектров  $C_{60}$  и ПВК + 3%  $C_{60}$  совпадают и присутствие ПВК проявляется только в области длин волн  $\lambda < 680$  nm. Для образцов с концентрацией 0.5%  $C_{60}$  в спектре фотолюминесценции сохраняется коротковолновый пик ( $\sim 620$  nm) ПВК и не регистрируется длинноволновый. В то же время пики фотолюминесценции, характерные для  $C_{60}$ , не проявляются. Анализ кривых, приведенных на рис. 2, a, с использованием данных, представленных на рис. 1, a, b, при помощи метода наименьших квадратов показал, что кривые на рис. 2, a нельзя представить в виде линейной комбинации кривых, показанных на рис. 1, a, b, с погрешностью не более чем 10%. Это позволяет предположить, что спектр фотолюминесценции данного нанокompозита определяется новым соединением, которым является комплекс с переносом заряда.



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции ПВК + 0.5 wt.%  $C_{60}$  (a) и ПВК + 3 wt.%  $C_{60}$  (b), приведенные к единице мощности возбуждающего света для различных плотностей светового потока.  $P$ , W/cm<sup>2</sup>: 1 — 0.4, 2 — 0.7, 3 — 0.9, 4 — 1.4.  $\lambda = 514.5$  nm,  $T = 300$  К.



**Рис. 4.** Спектры ИК-поглощения для термически напыленных пленок ПВК + 0.5 wt.% C<sub>60</sub> (1), ПВК + 3 wt.% C<sub>60</sub> (2), C<sub>60</sub> (3), ПВК (4), а также порошка ПВК (5).

Результаты измерений спектров PL при температуре  $T = 300$  К представлены на рис. 2, *b*. Из приведенных данных видно, что спектр люминесценции существенно зависит от температуры. Эту же тенденцию иллюстрируют графики, приведенные на рис. 2, *c*.

На рис. 3, *a, b* приведены результаты измерений спектров люминесценции композитов ПВК + 0.5% C<sub>60</sub> и ПВК + 3% C<sub>60</sub> в случае  $T = 300$  К при различных плотностях возбуждающего светового потока  $P$ . Из полученных спектров следует, что приведенная к единице плотности потока интенсивность люминесценции убывает с увеличением  $P$ . Увеличение  $P$  приводит также к изменению формы спектра люминесценции, что указывает на происходящие фотоиндуцированные превращения в люминесцентных центрах композита или в каналах подвода к ним возбуждения. Форма спектров люминесценции не зависит от времени его экспонирования ( $T_{\text{exp}}$ ), если  $t_{\text{exp}} > 600$  s.

Измерения спектров поглощения образцов до их освещения и после выдержки образцов в темноте в течение нескольких часов показали их идентичность. Из этого следует, что время релаксации фотоиндуцированных изменений в композитах не превышает нескольких часов.

На рис. 4 приведены ИК-спектры поглощения термически напыленных пленок: комплексов ПВК + 0.5% C<sub>60</sub> (кривая 1), ПВК + 3% C<sub>60</sub> (кривая 2), C<sub>60</sub> (кривая 3), ПВК (кривая 4), а также порошка ПВК (кривая 5). Измерения ИК-спектров проводились при комнатной температуре. В спектре мономера карбазола регистрируется большее число колебательных полос; в спектрах полимеров на его основе наблюдаются обычно более узкие полосы. Это особенно хорошо заметно в трех частотных интервалах 1600–1700, 1300–1400 и 800–900 cm<sup>-1</sup>.

Анализ ИК-спектров показал, что в случае термического напыления на подложке осаждается полимер карбазола. Об этом свидетельствует отсутствие полос в

области частот 960 и 855 cm<sup>-1</sup>. Эти полосы соответствуют карбазольному мономеру: полосу вблизи 855 cm<sup>-1</sup> можно отнести к C–H-верному колебанию, а полосу 960 cm<sup>-1</sup> — к C–H-колебанию (C–H-группа соединена двойной связью с другими фрагментами). При образовании полимера верное движение затруднено, а двойная связь отсутствует вовсе. Для полимера характерной является широкая асимметрическая полоса в интервале частот 1250–1350 cm<sup>-1</sup> с полушириной 40–50 cm<sup>-1</sup>, в то время как в мономере регистрируются четыре полосы с полуширинами 10–20 cm<sup>-1</sup>, которые относятся к C–N-валентным колебаниям.

Как известно, вследствие высокой симметрии ( $I_h$ ) фуллерен имеет только четыре колебательные моды  $T_u$ : 527, 577, 1181 и 1429 cm<sup>-1</sup>, активные в ИК-спектрах [11,12]. Измерение симметрии и перераспределение электронной плотности в случае образования соединений с C<sub>60</sub> отражаются на их ИК-спектрах [11]. В литературе эти эффекты принято объяснять переносом заряда [13]. В этом случае заполнение электронами  $t_{1u}$ -орбитали фуллерена сопровождается взаимодействием  $T_u$ -колебаний с виртуальными электронными переходами с  $t_{1u}$ - на лежащую выше  $t_{1g}$ -орбиталь. Колебание  $T_u$  с частотой 527 cm<sup>-1</sup> связано с радиальным движением углеродных атомов и более чувствительно к внутримолекулярным процессам, которые приводят в отдельных случаях к искажению фуллереновой структуры [11]. В спектре термически напыленной пленки C<sub>60</sub> (рис. 4, кривая 3) наблюдаются четыре характерные полосы: 527, 577, 1181, 1429 cm<sup>-1</sup>, причем полоса на 527 cm<sup>-1</sup> наиболее интенсивная. В ИК-спектрах нанокompозитов ПВК + 0.5 wt.% C<sub>60</sub> (рис. 4, кривая 1), ПВК + 3% C<sub>60</sub> (кривая 2) наблюдается только полоса вблизи 577 cm<sup>-1</sup>.

## 4. Заключение

Спектр фотолюминесценции полимеров ПВК, полученных с помощью напыления в вакууме, существенно отличается как от спектров образцов, приготовленных с помощью полива раствором ПВК в толуоле, так и от спектров, приготовленных с использованием методики напыления в атмосфере инертного газа. Такие изменения могут быть объяснены исходя из предположения, что в процессе напыления макромолекул ПВК имеет место их распад на отдельные фрагменты, характер которых зависит от свойств среды, в которой осуществляется испарение (ее состава, давления). При осаждении фрагментов молекул происходит реполимеризация и упаковка молекул в ПВК, которые зависят от свойств фрагментов и темпа скорости их осаждения.

Форма спектра люминесценции нанокompозитов ПВК–C<sub>60</sub> существенно зависит как от концентрации фуллерена, так и от температуры образца. Спектр люминесценции и ИК-поглощения нанокompозитов ПВК–C<sub>60</sub> не может быть представлен в виде линейной комбинации

спектров ПВК и  $C_{60}$ ; отсюда следует, что в спектр композита вносит вклад комплекс с переносом заряда. При возбуждении светом (длина волны  $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ) в композитах ПВК– $C_{60}$  происходят фотоиндуцированные реверсивные изменения, которые приводят к нетривиальным концентрационно-зависимым изменениям спектра люминесценции.

## Список литературы

- [1] N.A. Davidenko, M.A. Zabolotny, A.A. Ishchenko. *Spectrochim. Acta A* **61**, 213 (2005).
- [2] Е.Л. Александрова. *ФТП* **38**, 10, 1153 (2004).
- [3] И.В. Юрасова, О.Л. Антипов, Е.Л. Ермолаев, В.К. Черкасов, Т.И. Лопатина, С.А. Чесноков, И.Г. Ильина. *ФТТ* **47**, 1, 124 (2005).
- [4] Ю.А. Скрышевский, А.К. Кадащук, Н.И. Остапенко. *ФТТ* **47**, 8, 1505 (2000).
- [5] О.Л. Антипов, И.В. Юрасова, Г.А. Домрачев. *Квантовая электрон.* **32**, 9, 776 (2002).
- [6] Г.А. Новиков, Д.В. Ильматова, В.С. Лобков. В сб.: структура и динамика молекулярных систем. Казань (2003). В. X. Ч. 3. С. 213.
- [7] В.Н. Згонник, Л.В. Виноградова, Е.Ю. Меленевская, К.Ю. Ашмаров, О.В. Ратникова, Ю.Ф. Бирюлин, А.В. Новоселова, П.Н. Лавренко. *ФТТ* **44**, 4, 592 (2002).
- [8] Е.В. Ануфриева, М.Г. Краковяк, Т.Д. Ананьева, Т.Н. Некрасова, Р.Ю. Смыслов. *ФТТ* **44**, 3, 443 (2002).
- [9] A. Itaya, I. Suzuki, Y. Tsuboi, H. Niyasaka. *J. Phys. Chem. B* **101**, 26, 5118 (1997).
- [10] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин. Сенситизированный фотоэффект. Наука, М. (1980). 384 с.
- [11] С.Н. Титова, Г.А. Домрачева, С.Я. Хоршев, А.М. Обьедков, Л.В. Калакутская, С.Ю. Кетков, В.К. Черкасов, Б.С. Каверин, К.Б. Жогова, М.А. Лопатин, В.Л. Карнацевич, Е.А. Горина. *ФТТ* **46**, 7, 1323 (2004).
- [12] G.V. Andrievsky, V.K. Klochkov, A.V. Bordyuh, G.I. Dovbeshko. *Chem. Phys. Lett.* **364**, 8 (2002).
- [13] M.J. Rice, H.-Y. Choi. *Phys. Rev. B* **45**, 17, 10 173 (1992).