

PACS numbers: 78.55.Kz, 78.66.Tr, 78.67.Sc, 81.05.ub, 81.15.Ef, 81.40.Tv, 82.35.Np

## Оптическая нелинейность полученного напылением ПВК, допированного фуллеренами C<sub>60</sub>

Ю. М. Барабаш, В. Н. Харкянен, Д. А. Гринько\*, М. А. Заболотный\*\*,  
Н. П. Кулиш\*\*, О. П. Дмитренко\*\*, Н. М. Белый\*\*

*Институт физики НАН Украины,  
просп. Науки, 46,  
03650, ГСП, Киев-39, Украина*

*\*Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины,  
просп. Науки, 45,  
03028 Киев, Украина*

*\*\*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,  
физический факультет,  
ул. Владимирская, 64,  
01033 Киев, Украина*

Исследуется влияние температуры и интенсивности освещения на спектр люминесценции композита ПВК + C<sub>60</sub>, полученного при использовании технологии вакуумного напыления. Спектр люминесценции композитов ПВК, полученных с помощью напыления в вакууме, существенно отличается как от спектров образцов, приготовленных с помощью полива из толуольного раствора, так и приготовленных при использовании методики напыления в атмосфере инертного газа. Под действием света с длиной волны 514,5 нм в композитах ПВК + C<sub>60</sub> происходят фотоиндуцированные реверсивные изменения, приводящие к неоднородным концентрационно зависимым изменениям спектра люминесценции. Спектр люминесценции композитов ПВК + C<sub>60</sub> не может быть представлен в виде линейной комбинации спектров ПВК и C<sub>60</sub>, из чего следует, что в спектр композита вносят вклад комплексы с переносом заряда (КПЗ).

Досліджується вплив температури та інтенсивності освітлення на спектр люмінесценції композиту ПВК + C<sub>60</sub>, одержаного з використанням технології вакуумного напорошення. Спектр люмінесценції композитів ПВК, що одержані за допомогою напорошення у вакуумі, суттєво відрізняється як від спектрів зразків, яких приготовано за допомогою поливу з толуольного розчину, так і приготованих із використанням методики напорошення в атмосфері інертного газу. Під дією світла з довжиною хвилі 514,5 нм в композитах ПВК + C<sub>60</sub> відбуваються фотоіндуковані реверсивні зміни, що призводять до неоднорідних концентраційно залежних змін спектру люмінесцен-

ції. Спектр люмінесценції композитів ПВК + C<sub>60</sub> не може бути представлений у вигляді лінійної комбінації спектрів ПВК і C<sub>60</sub>, з чого виходить, що в спектрі композиту є внесок комплексів з переносом заряду (КПЗ).

The influence of temperature and lighting intensity on luminescence spectra of PVC + C<sub>60</sub> composites obtained by vacuum sputtering technology is investigated. The luminescence spectrum of PVC composites obtained by vacuum sputtering substantially differs from spectra of both samples prepared by coating from toluene solution and samples prepared by sputtering in atmosphere of inert gas technique. Photoinduced reversing changes leading to non-uniform concentration-dependent changes of luminescence spectrum occur in PVC + C<sub>60</sub> composites under the influence of light with wave number of 514.5 nm. The luminescence spectra of PVC + C<sub>60</sub> cannot be presented as a linear combination of PVC and C<sub>60</sub> spectra. Therefore, the complexes with a charge transfer (CCT) contribute to composite spectrum.

**Ключевые слова:** фуллерен, поли-N-винилкарбазол, спектр фотолюминесценции, интенсивность света, температура, комплекс с переносом заряда.

*(Получено 23 ноября 2007 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Аморфные органические молекулярные полупроводники широко используются в качестве оптических регистрирующих сред и элементов оптоэлектронных устройств, поскольку обладают управляемым спектром поглощения, структурной гибкостью, значительной световой и низкой темновой фотопроводимостью, а также способностью к фотогенерации долгоживущих электрон-дырочных пар [1, 2, 3]. Эти факторы обуславливают актуальность поиска и исследования новых полимерных композиций, обладающих нелинейными оптическими и электрооптическими свойствами, пригодными для реальных приложений.

Наиболее широко используются карбазолсодержащие аморфные молекулярные полупроводники на основе поли-N-винилкарбазола (ПВК) и поли-N-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК), которые для сенсификации внутреннего фотоэффекта допируются молекулярными добавками, создающими совместно с аморфными молекулярными полупроводниками комплексы с переносом заряда. Такие комплексы, с одной стороны, расширяют спектр поглощения света, а с другой стороны служат центрами фотогенерации носителей заряда. Эффективность сенсификации среды с целью обеспечения необходимых условий для фотогенерации в ней носителей электрического заряда определяется:

1) сечением поглощения квантов света определённой энергии молекулами среды;

2) наличием и характеристиками каналов транспорта возбуждения от молекул, где происходит поглощение фотонов к местам образования связанных электронно-дырочных пар;

3) вероятностью образования связанных электронно-дырочных пар и последующего их распада с образованием свободных носителей электрического заряда;

4) для уменьшения вероятности рекомбинационных процессов возможностью создания зон транспорта для свободных носителей электрического заряда различного знака по непересекающимся траекториям.

Обеспечение этих требований возможно при использовании сред со сложной молекулярной гетероструктурой. Влияние фуллереновых примесей на свойства допированных полимеров анализировалось в работе [3], где обнаружена инерционная оптическая нелинейность фоторефрактивных полимерных композиций на основе ПВК и C<sub>60</sub>. Эффект нелинейного изменения показателя преломления композита связывался с динамической модификацией фуллерена в анион-радикал под воздействием излучения гелий-неонового лазера [3]. Такие нелинейные эффекты, как правило, зависят от температуры образца, они могут зависеть от длины волны и интенсивности возбуждающего света, носить кооперативный характер.

Так как фуллерен в качестве акцептора способен принимать до шести электронов, то существует вероятность объединения одного фуллерена с несколькими полимерными молекулами. Это должно, с одной стороны, облегчить транспорт, как экситонов, так и носителей заряда, а с другой стороны, неаддитивным образом изменять свойства композита полимер-фуллерен при изменении концентрации сенсibilизатора. Использование фуллеренов в качестве электронно-акцепторного сенсibilизатора карбазолсодержащих полимеров имеет и другие основания. Как известно, перекрывание соседних  $\pi$ -орбиталей соседних атомов углерода в кристалле фуллерена вызывает образование валентной зоны и зоны проводимости с шириной запрещенной зоны 1,5–1,95 эВ [5].

Следовательно, поскольку ширина запрещенной зоны сравнима с энергией кванта видимого света, фуллерены проявляют свойства фотопроводимости при освещении. Исследования фуллеренсодержащих полимеров показывают, что между фуллеренами и полимерными фрагментами образуются ковалентные связи. Возможно также образование комплексов с переносом заряда, когда связь между компонентами осуществляется за счет донорно-акцепторного взаимодействия [4, 6].

Важной задачей при создании композитов полимер-фуллерен является диспергирование и смещение компонент на молекулярном уровне, поскольку высокая электрондефицитность, а также способность взаимодействия фуллеренов со свободными радикала-

ми, проявляются в большинстве случаев при отсутствии агрегирования фуллеренов [6, 7]. Так, при сенсibilизации поливинилкарбазола фуллеренами  $C_{60}$  и  $C_{70}$  наблюдался рост фотопроводимости, а при изучении процессов фотоиндуцированного переноса заряда показано наличие широкой полосы поглощения в диапазоне 400–700 нм. Это объясняется образованием нового комплекса между молекулой  $C_{60}$  и карбазол-фрагментом органической матрицы [8]. При модификации свойств полимерных систем добавлением  $C_{60}$  важным фактором является взаимодействие полимера с фуллереном, а также длительность межмолекулярных контактов фуллерен–полимер [9]. Передача энергии возбуждения электрона происходит при некотором расположении взаимодействующих молекул. Реализация такого расположения взаимодействующих молекул требует определенной структурной подстройки молекул и достаточной длительности контакта между ними.

Акцепторные сенсibilизаторы, образующие КПЗ с электронно-донорными карбазольными группами, влияют на передачу энергии электронного возбуждения, эффективность которой определяется взаимодействием между фуллереном и полимером. Мерой такого межмолекулярного взаимодействия могут быть изменения в спектрах фотолюминесценции, обусловленные тушением фуллеренами люминесценции карбазолилсодержащих молекул. Это явление обусловлено структурной реорганизацией полимеров и возникновением дефектов структуры, которые влияют на миграцию энергии электронного возбуждения. По изменениям люминесценции в присутствии фуллерена можно получить информацию [9] об особенностях взаимодействия полимера с фуллереном.

Изучению влияний на спектр люминесценции композита ПВК–фуллерен, полученного при использовании технологии вакуумного напыления с различной концентрацией  $C_{60}$  и температурой образца посвящена настоящая работа. Целью работы являлась разработка нанокompозитных полимерных материалов с оптически управляемым спектром люминесценции.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе исследована фотолюминесценция пленок ПВК и ПЭПК, содержащих  $C_{60}$  в концентрации 0,5–5 вес.% при температурах  $T = 300$  и  $77$  К, с различной интенсивностью возбуждающего света. Использовались образцы композитных полимерных пленок с примесью фуллеренов, полученные путем одновременного напыления молекул обеих компонент на подложки Si(100) с двух отдельных испарителей, размещенных в вакуумной камере. В каждом из испарителей находились либо полимер, либо фуллерены  $C_{60}$ . Температура испарителей подбиралась, исходя из значений температуры субли-

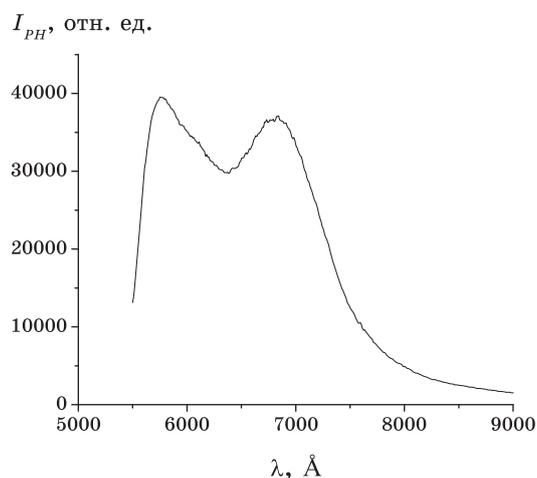
мации каждой компоненты. Перед напылением подложка, а также порошки полимера и фуллеренов, длительное время прогревались с целью удаления молекул органических растворителей. Толщина пленок составляла около 100 нм. Незначительная толщина образцов, низкая концентрация C<sub>60</sub> и небольшая интенсивность возбуждающего света обеспечивали выполнение независимости величины поглощения образца от интенсивности света и толщины пленки. Это согласуется с результатами, полученными другими авторами [10].

Для возбуждения использовалась установка с возбуждением аргонового лазера с непрерывной накачкой ( $\lambda = 514,5$  нм). Мощность излучения измерялась, а его плотность ( $P$ ) регулировалась изменением величина тока, подводимого к излучающему лазеру. Область освещения мишени была постоянной.

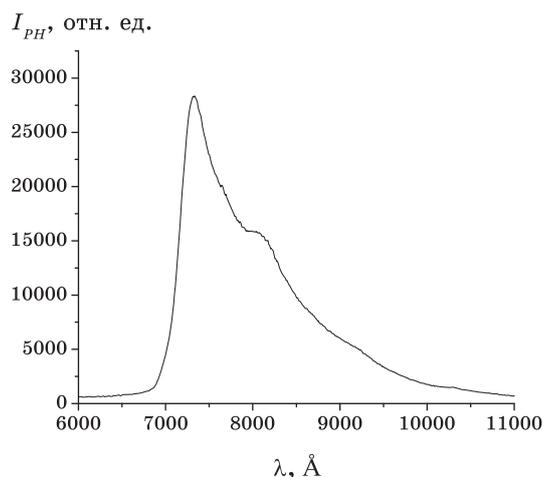
### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

При измерениях определялись спектры люминесценции, как исходных реагентов, так и их композитов.

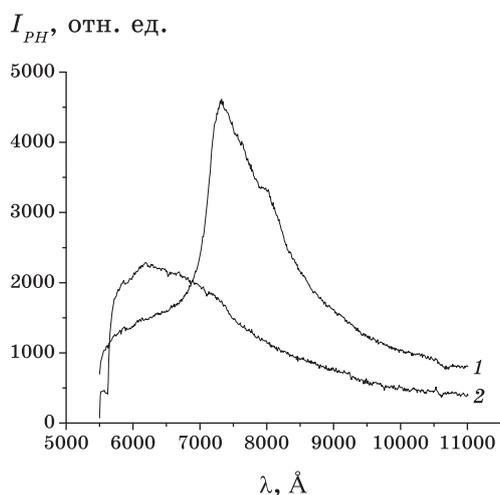
На рисунке 1 приведен спектр люминесценции напыленного ПВК, измеренный при температуре 77 К, имеющий два максимума: больший вблизи величины 730 нм и меньший (в ~ 4 раза) в окрестности 580 нм. Спектр люминесценции C<sub>60</sub> (рис. 2) тоже имеет два максимума. Больший из них расположен вблизи 735 нм, а второй (в 1,5 раз меньший) в точке 806 нм. Отметим, что спектр люминесценции рис. 1 существенно отличается как от спектров образцов, приготовленных с помощью полива из толуольного раствора [11],



**Рис. 1.** Спектр люминесценции напыленного ПВК, возбуждаемого светом с длиной волны 514,5 нм при  $T = 77$  К.



**Рис. 2.** Спектр люминесценции напыленного  $C_{60}$ , возбуждаемого светом с длиной волны 514,5 нм при  $T = 77$  К.



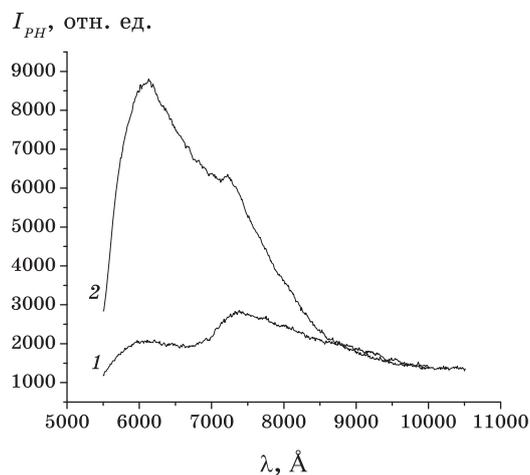
**Рис. 3.** Спектры люминесценции, измеренные при  $T = 77$  К ПВК + 3%  $C_{60}$  (кривая 1) и ПВК + 0,5%  $C_{60}$  (кривая 2) при плотности мощности возбуждающего излучения  $0,7$  Вт/см<sup>2</sup> и  $\lambda_0 = 514,5$  нм.

так и приготовленных при использовании методики напыления в атмосфере инертного газа [5]. Это может быть вызвано тем, что в процессе испарения молекул ПВК происходит их распад на отдельные фрагменты, характер которых зависит от параметров среды, в которой происходит испарение (ее состав, давление).

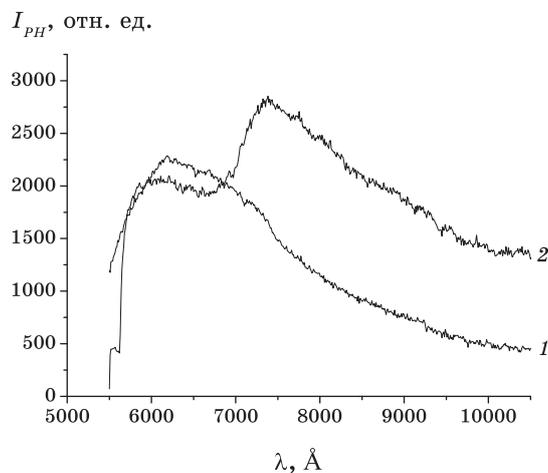
При осаждении фрагментов молекул на подложку происходит ре-

полимеризация и упаковка молекул ПВК. Поэтому структура ПВК, его оптические (и, возможно, реологические) свойства зависят от технологии приготовления образца.

На рисунке 3 приведены спектры люминесценции, измеренные при  $T = 77$  К ПВК + 3% C<sub>60</sub> (кривая 1) и ПВК + 0,5% C<sub>60</sub> (кривая 2). Сравнение рис. 3 с данными, приведенными на рис. 1 и рис. 2, пока-

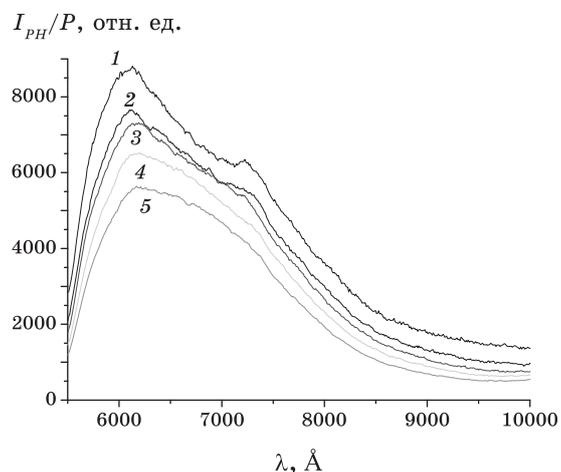


**Рис. 4.** Спектры люминесценции, измеренные при  $T = 300$  К ПВК + 3% C<sub>60</sub> (кривая 1) и ПВК + 0,5% C<sub>60</sub> (кривая 2) при плотности мощности возбуждающего излучения  $0,7$  Вт/см<sup>2</sup> и  $\lambda_0 = 514,5$  нм.

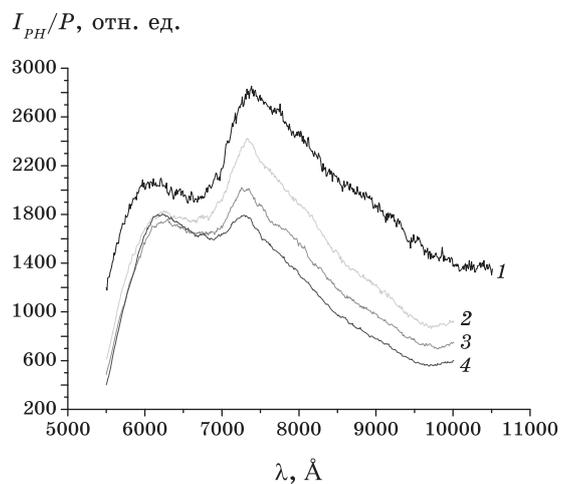


**Рис. 5.** Спектры люминесценции ПВК + 0,5% C<sub>60</sub>, измеренные при  $T = 77$  К (кривая 1) 300 К (кривая 2) при плотности мощности возбуждающего излучения  $0,7$  Вт/см<sup>2</sup> и  $\lambda_0 = 514,5$  нм.

зывает, что положение точек максимума спектров  $C_{60}$  и ПВК+3%  $C_{60}$  совпадают, а наличие ПВК проявляется только в области  $\lambda < 680$  нм. При концентрациях 0,5%  $C_{60}$  в спектре сохраняется коротковолновый пик (~ 620 нм) ПВК и не регистрируется длинноволновый; пики, характерные для  $C_{60}$ , не проявляются.



**Рис. 6.** Приведенный к единице мощности возбуждающего света с длиной волны 5145 Å спектр люминесценции ПВК+0,5%  $C_{60}$  при  $T = 300$  К. Кривая 1 получена при плотности светового потока 4, 2 — 7, 3 — 9, 4 — 18, 5 — 34 мВт/см<sup>2</sup>.



**Рис. 7.** Приведенный к единице мощности возбуждающего света с длиной волны 5145 Å спектр люминесценции ПВК+3%  $C_{60}$  при  $T = 300$  К. Кривая 1 получена при плотности светового потока 3, 2 — 8, 3 — 15, 4 — 37 мВт/см<sup>2</sup>.

Результаты аналогичных измерений, но проведенных при  $T = 300$  К, представлены на рис. 4. Анализ кривых, приведенных на рис. 3 с использованием функций, представленных на рис. 1 и рис. 2 при помощи метода наименьших квадратов, показал, что нельзя представить кривые рис. 3 в виде линейной комбинации кривых рис. 1 и рис. 2 с погрешностью менее 10%. Поэтому в спектр композита вносит вклад люминесценция нового соединения, которым является комплекс с переносом заряда. К такому же выводу приводит анализ данных, представленных на рис. 4 при использовании спектров ПВК и C<sub>60</sub>, определенных при  $T = 300$  К.

Из приведенных данных видно, что спектр люминесценции существенно зависит от температуры. Эту же тенденцию иллюстрируют графики, приведенные на рис. 5.

На рисунках 6 и 7 приведены результаты измерений спектров люминесценции композитов ПВК + 0,5% C<sub>60</sub> и ПВК + 3% C<sub>60</sub> при  $T = 300$  К при различных плотностях возбуждающего светового потока  $P$ . Из приведенных графиков следует, что приведенная к единице  $P$ -интенсивность люминесценции убывает при увеличении  $P$ . При изменении  $P$  происходит также изменение формы спектра люминесценции, что говорит о происходящих фотоиндуцированных изменениях в люминесцентных центрах композита или в каналах подвода к ним возбуждения. Форма спектров люминесценции не зависит от времени экспонирования ( $t_s$ ), если  $t_s > 600$  сек. 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.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Спектр люминесценции композитов ПВК + C<sub>60</sub>, полученных с помощью напыления в вакууме, существенно отличается как от спектров образцов, приготовленных с помощью полива из толуольного раствора, так и приготовленных при использовании методики напыления в атмосфере инертного газа. Это вызвано тем, что в процессе испарения молекул ПВК происходит их распад на отдельные фрагменты, характер которых зависит от параметров среды, в которой происходит испарение (ее состав, давление). При осаждении фрагментов молекул происходит процессы реполимеризации и упаковки молекул ПВК, которые зависят от свойств фрагментов и темпа их поступления.

2. Форма спектра люминесценции композитов ПВК + C<sub>60</sub> существенно зависит как от концентрации фуллерена, так и от температуры образца.

3. Спектр люминесценции композитов ПВК + C<sub>60</sub> не может быть

представлен в виде линейной комбинации спектров ПВК и  $C_{60}$ . В спектр композита вносит вклад КПЗ.

Под действием света с длиной волны 514,5 нм в композитах ПВК +  $C_{60}$  происходят фотоиндуцированные реверсивные изменения, приводящие к неоднородным концентрационно зависимым изменениям спектра люминесценции.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. N. A. Davidenko, M. A. Zabolotny, and A. A. Ishchenko, *Spectrochimica Acta*, **61**, part A: 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. О. Л. Антипов, И. В. Юрасова, Г. А. Домрачев, *Квантовая электроника*, **32**, № 9: 776 (2002).
5. Г. А. Новиков, Д. В. Ильматова, В. С. Лобков, *Структура и динамика молекулярных систем* (2003), вып. X, ч. 3: 213.
6. И. В. Юрасова, О. Л. Антипов, Н. Л. Ермолаев, В. К. Черкасов, Т. И. Лопатина, С. А. Чесноков, И. Г. Ильина, *ФТТ*, **47**, № 1: 124 (2005).
7. В. Н. Згонник, Л. В. Виноградова, Е. Ю. Меленевская, К. Ю. Ашмаров, О. В. Ратникова, Ю. Ф. Бирблин, А. В. Новоселова, П. Н. Лавренко, *ФТТ*, **44**, № 4: 592 (2002).
8. Ю. Ф. Бирблин, Е. Ю. Меленевская, С. Н. Миков, С. Е. Орлов, В. Д. Петриков, Д. А. Сыкманов, В. Н. Згонник, *ФТП*, **37**, № 1: 110 (2003).
9. Е. В. Ануфриева, М. Г. Краковяк, Т. Д. Ананьева, Т. Н. Некрасова, Р. Ю. Смыслов, *ФТТ*, **44**, № 3: 443 (2002).
10. A. Itaya, I. Suzuki, Y. Tsuboi, and H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. B*, **101**, No. 26: 5118 (1997).
11. И. А. Акимов, Ю. А. Черкасов, М. И. Черкашин, *Сенсибилизированный фотоэффект* (Москва: Наука: 1980), с. 384.