

P30

**Ewa MANDOWSKA^a, Arkadiusz MANDOWSKI^a, Piotr CZUB^b,
Wojciech MAZELA^b, Józef ŚWIĄTEK^a, Mikhail TSVIRKO^a
i Jan PIELICHOWSKI^b**

^a*Instytut Fizyki, Akademia im. J. Długosza, 42-200 Częstochowa, al. Armii Krajowej 13/15*

^b*Samodzielna Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych, Politechnika Krakowska,
31-155 Kraków, ul. Warszawska 24*

Wpływ stopnia usieciowania oraz zawartości chromoforu w kompozycji epoksydowej modyfikowanej 9-(2,3-epoksypropylo)karbazolem na właściwości fotoluminescencyjne

Wstęp

Karbazol jest organiczną molekułą, która ma potencjalne możliwości zastosowań technologicznych, między innymi do konstrukcji diod elektroluminescencyjnych [1 – 8]. Polimery oparte na cząsteczce karbazolu mają dobre właściwości optyczne, charakteryzują się silną absorpcją w ultrafiolecie oraz emisją w obszarze światła niebieskiego, wykazują wysoką zdolność do transportu dziur, jednak procedury ich syntezy są skomplikowane, a otrzymywane warstwy mają małą wytrzymałość mechaniczną [9, 10]. Nowo syntetyzowany materiał żywica epoksydowa Ruetapox 0162 (R) modyfikowana 9-(2,3-epoksypropylo)-karbazolem (EPK) [11] charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, wysoką stabilnością termiczną oraz dużą odpornością chemiczną [12].

Eksperyment

Na bazie handlowej małącząsteczkowej żywicy epoksydowej Ruetapox 0162 (R) (Bakelite AG) przygotowano kompozycje pochodnej karbazolu EPK. Przed dodaniem do żywicy pochodną EPK wysuszono i rozdrabniano. Składniki mieszano mechanicznie, a następnie w celu poprawienia homogenizacji wygrzewano przez 24 godziny w temperaturze 60 °C. Do utwardzenia kompozycji zastosowano izoforonodiaminę (Euredur 46-Ciba). Do badań absorpcyjnych i lumi-

nescencyjnych wylewano cienkie warstwy z acetonu metodą „spin-coating” odpowiednio na kwarc lub szkło BK7 oraz na podłoże aluminiowe lub mikię. Otrzymane warstwy dotwardzano w temperaturze pokojowej 24 h oraz przez kolejne 24 h w temperaturze 90 °C. Grubość nanoszonych warstw wynosiła od kilku do 10 μm .

Pomiary absorpcyjne były wykonywane przy zastosowaniu spektrofotometru UV-2401PC (firmy Shimadzu Scientific Instruments), którego zdolność rozdzielcza wynosiła 1 nm

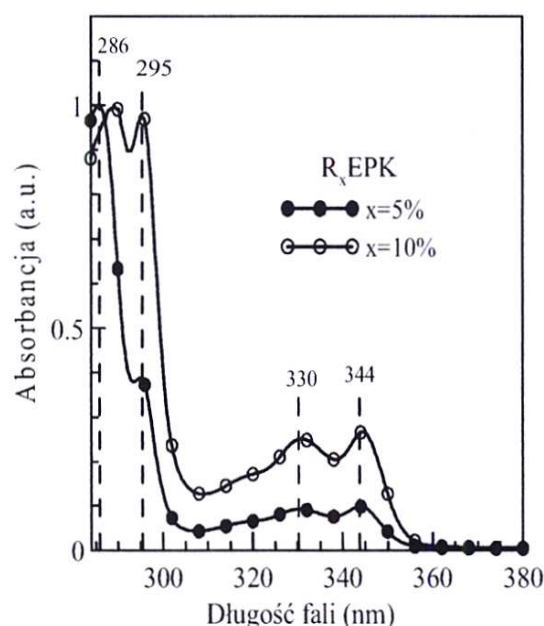
Aparatura pomiarowa wykorzystana do pomiarów fotoluminescencyjnych (PL) była budowana w Katedrze Fizyki Materiałów Organicznych Instytutu Fizyki AJD w Częstochowie [13]. Jest ona przeznaczona do pomiarów ultrasłabej luminescencji w zakresie widmowym od 200 nm do 1000 nm dla temperatur od 77 K do 700 K i czasów życia (zaniku luminescencji) od 5 ns do wielu godzin. Badany materiał umieszczano w kriostacie optycznym w atmosferze powietrza. Do wzbudzenia wykorzystano oświetlacz z lampą Xe 75 W. Badania luminescencyjne wykonano przy zastosowaniu spektrografu SP 150 z siatką 150 rys /mm, który był sprzężony z kamerą LN/CCD 1024E (prod. Princeton Instruments) chłodzoną ciekłym azotem w celu zminimalizowania szumów. Zdolność rozdzielcza spektrografu podczas pomiarów PL wynosiła 4 nm, natomiast niepewność wyznaczenia długości fali wynosiła 1 nm. Uzyskane widma PL kalibrowano numerycznie ze względu na czułość spektralną układu pomiarowego.

Rezultaty

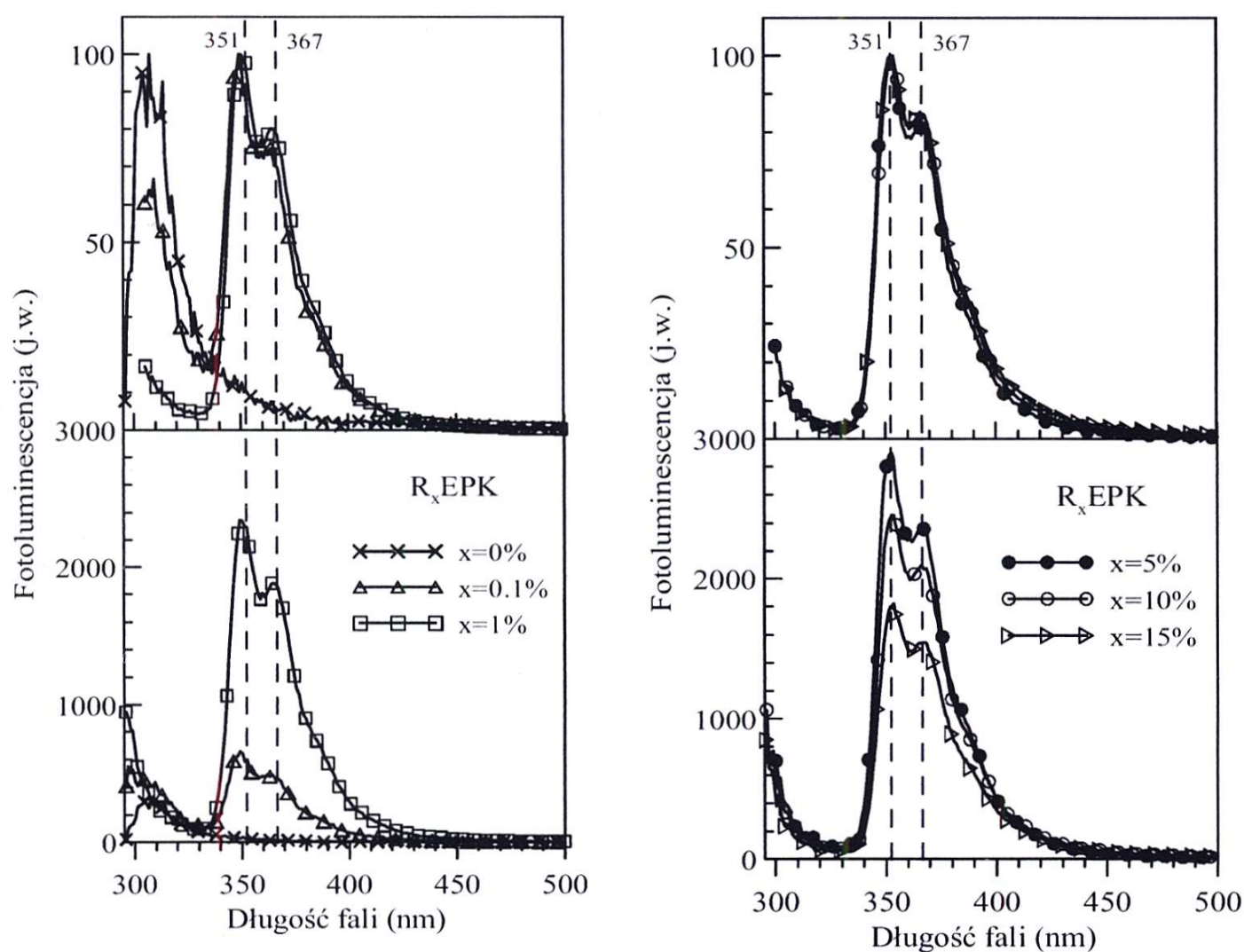
Strukturę widm absorpcyjnych dla usieciowanej kompozycji epoksydowej $R_x\text{EPK}$ ($x = 5\%$ i $x = 10\%$) przedstawia rys. 1 [11]. Zmiana zawartości pochodnej karbazolilowej EPK w polimerze $R_x\text{EPK}$ nie spowodowała zmian w położeniu pików absorpcyjnych związanych z obecnością pochodnej karbazolilowej. Świadczy to o słabym oddziaływaniu pomiędzy pochodnymi karbazolilowymi w usieciowanej kompozycji epoksydowej.

Widma fotoluminescencyjne (PL) usieciowanego polimeru $R_x\text{EPK}$ o różnej zawartości EPK przedstawia rys. 2. Widma PL $R_x\text{EPK}$ są widmami monomeryjnymi z wyraźnie zaznaczoną strukturą oscylacyjną. Grupy karbazolowe w tej kompozycji nie tworzą ekscymerów [11], jak dzieje się to w przypadku poli(N-winylokarbazolu) (PVK) [6]. Odległość pomiędzy grupami karbazolowymi podczepionymi do łańcucha polimerowego jest najprawdopodobniej większa aniżeli w PVK.

Wzrost zawartości pochodnej EPK w usieciowanej kompozycji $R_x\text{EPK}$ powoduje początkowy wzrost intensywności PL w maksimum związanym z obecnością grupy karbazolilowej (351 nm, 361 nm) do koncentracji 5% EPK. Natomiast powyżej tej koncentracji obserwuje się gaszenie PL $R_x\text{EPK}$. Zjawisku temu towarzyszy spadek intensywności pików związanych z PL żywicy (307 nm).

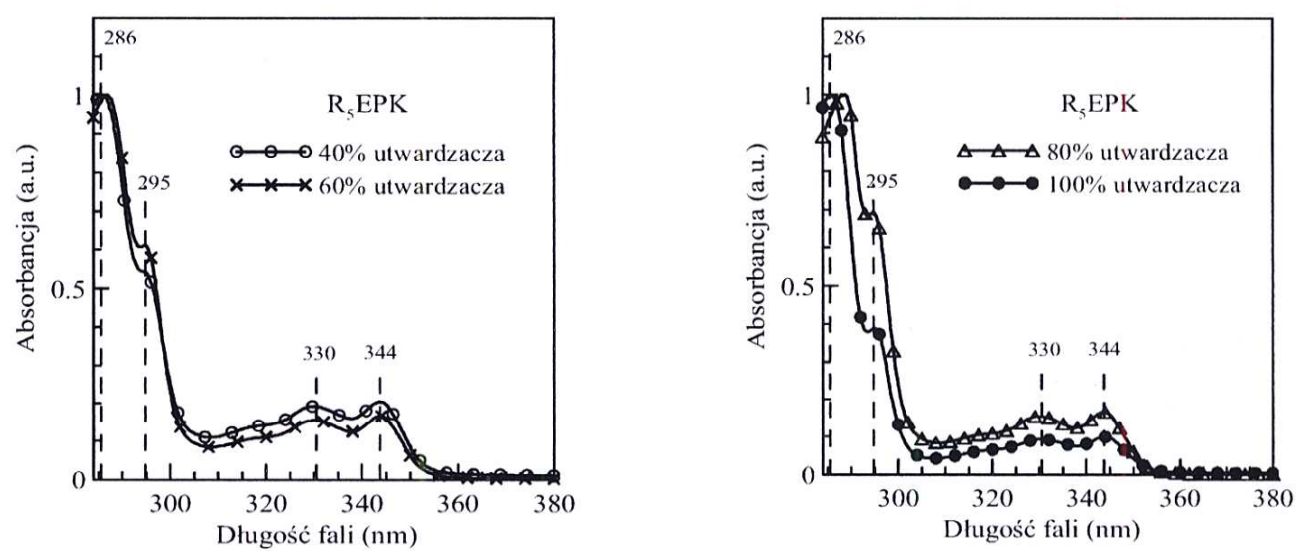


Rys. 1. Widma absorpcyjne cienkiej warstwy $R_x\text{EPK}$ dla różnych zawartości EPK. Pionowe, przerywane linie informują o położeniach maksimów absorpcji $R_5\text{EPK}$

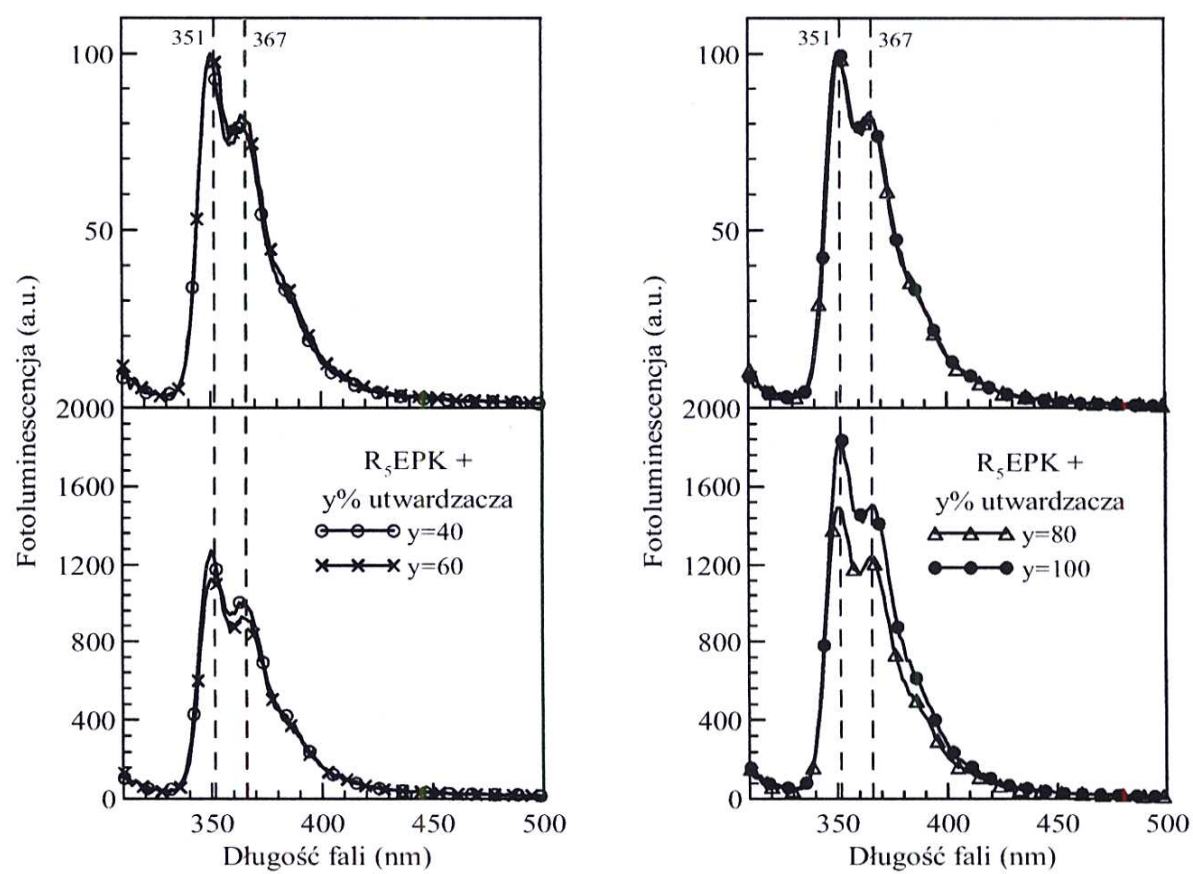


Rys. 2. Widma PL (wykres u góry z normalizacją do 100, wykres dolny bez normalizacji) cienkiej warstwy $R_x\text{EPK}$ dla różnych zawartości EPK, długość fali wzbudzającej Xe 75 W, 286 nm, w temperaturze pokojowej. Linie przerywane informują o położeniach maksimów PL $R_5\text{EPK}$

Rys. 3 przedstawia wpływ zawartości utwardzacza (izoforonodiaminy), stosowanego powszechnie w technologii żywic epoksydowych, na widna absorpcyjne R₅EPK. Ilość zawartego utwardzacza w kompozycji generalnie nie wpływa na położenie maksimów absorpcji R₅EPK. Jedynie niewielkie przesunięcie w stronę dłuższych fal obserwuje się dla pików pochodzącego od żywicy R (286 nm).



Rys. 3. Widna absorpcyjne cienkiej warstwy R₅EPK dla różnych zawartości utwardzacza. Pionowe, przerywane linie informują o położeniach maksimów absorpcji R₅EPK przy 100% zawartości utwardzacza



Rys. 4. Widna PL (wykres u góry z normalizacją do 100, wykres dolny bez normalizacji) cienkiej warstwy R_xEPK dla różnych zawartości utwardzacza, długość fali wzbudzającej Xe 75W, 286 nm, w temperaturze pokojowej. Linie przerywane informują o położeniach maksimów PL R₅EPK przy 100% zawartości utwardzacza

Rys. 4 przedstawia wpływ zawartości utwardzacza na widmo PL dla R₅EPK. Położenie maksimów PL R₅EPK w granicach niepewności dla różnych zawartości utwardzacza nie ulega zmianie. Największą wydajność kwantową PL R₅EPK zaobserwowano, gdy zawartość utwardzacza użytego do usieciowania kompozycji wynosiła 100%, a najmniejszą dla 60% zawartości utwardzacza ($\phi_{PL100\%} / \phi_{PL60\%} = 1.7$). Obserwowany efekt jest prawdopodobnie związany z różną ruchliwością pochodnej karbazolilowej dla różnych zawartości utwardzacza w badanych polimerach na skutek różnego stopnia usieciowania przestrzennego R₅EPK. Wzrost stopnia usieciowania przestrzennego (wzrost zawartości utwardzacza) skutkuje zmniejszaniem się ruchliwości EPK, co powoduje wzrost wydajności kwantowej PL.

Wnioski

W celu określenia wpływu koncentracji EPK oraz stopnia usieciowania R_xEPK na właściwości luminescencyjne przeprowadzono badania absorpcyjne i fotoluminescencyjne tych materiałów w cienkiej warstwie. Zawartość EPK w badanej kompozycji wynosiła 0%, 0.1%, 1%, 5%, 10% oraz 15% przy 100% zawartości utwardzacza. Największą wydajność kwantową fotoluminescencji (PL) charakteryzował się polimer R₅EPK. Wzrost wagowej zawartości EPK powyżej 5% powoduje gaszenie PL R_xEPK. Nie następuje natomiast zmiana położenia maksimów PL R_xEPK w granicach niepewności wraz ze zmianą zawartości pochodnej karbazolilowej.

Przeprowadzono również badania pozwalające określić wpływ zawartości utwardzacza w usieciowanej kompozycji R₅EPK na właściwości fotoluminescencyjne. Zawartość utwardzacza wynosiła 40%, 60%, 80% i 100%. Największą wydajność kwantową (PL) R₅EPK uzyskano dla 100% zawartości utwardzacza. Odpowiada to sytuacji, gdy cała kompozycja jest całkowicie usieciowana i ruchliwość EPK jest najmniejsza. Zmiana zawartości utwardzacza w polimerze R₅EPK nie powoduje zmiany w położeniu maksimów PL w granicach niepewności pomiaru.

Optymalne właściwości luminescencyjne R_xEPK uzyskuje dla 5% zawartości kompozycji EPK i 100% zawartości utwardzacza.

Literatura

1. Wang, G., Yuan, C., Wu, H. i Wie, Y., *J. Appl. Phys.*, **28**, 2679 (1995).
2. Hu, B., Yang, Z. i Karasz, F.E., *J. Appl. Phys.*, **76**, 2419 (1994).
3. Zhang, C., von Seggeren, H., Pakbaz, K., Kraabel, B. Shmidt, H.W. i Heeger, A., *J. Synth. Met.*, **62**, 35 (1994).
4. Kido, J., Hongawa, K., Okuyama, K. i Nagai, K., *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2627 (1993).

5. Romero, D.B., Schaer, M., Leclerc, M., Ades, D., Siove, A. i Zuppiroli, L., *Synth. Met.*, **80**, 271 – 277 (1996).
6. Sanetra, J., *Fizyczne właściwości układów polimerowych zawierających grupę karbazolową w aspekcie zastosowań ich w diodach luminescencyjnych*, (Zeszyty naukowe Politechniki Krakowskiej, seria Podstawowe Nauki Techniczne, Kraków 2001).
7. Zhong, G., Kyungkon, K. i Jung- Il, J., *Synt. Met.*, **129**, 193 – 198 (2002).
8. Tsvirko, M., Mandowska, E., Tkaczyk, S. i Mandowski, A., *Prace naukowe, Chemia 8/2003, Wydawnictwo WSP*, 45 – 50 (Częstochowa, 2003).
9. Chaput, F., Riehl, D., Boilot, J.P., Cargnelli, K., Canva, M., Levy, Y. i Brun, A., *Chem. Mater.* **8**, 312 (1996).
10. Shim, H., Kim, H., Ahn, T. i Zyung, T., *Synth. Met.*, **91**, 289 (1997).
11. Mandowska, E., Mazela, W., Czub, P., Mandowski, A., Pielichowski, J. i Świątek J., *Macromol. Symp.*, **212**, 269 – 273 (2004).
12. Ellis, B., *Chemistry and Technology of Epoxy Resins* 146 (Chapman & Hall, London 1994).
13. Mandowska, E., Mandowski, A. i Świątek J., *Macromol. Symp.*, **212**, 251 – 276 (2004).