

Ewa MANDOWSKA, Arkadiusz MANDOWSKI i Józef ŚWIĄTEK

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

Właściwości luminescencyjne usieciowanej kompozycji epoksydowej modyfikowanej pochodną karbazolu w zakresie temperatur 82 K – 293 K

Wstęp

Polimery elektroluminescencyjne są przedmiotem bardzo intensywnych badań z uwagi na możliwości szerokiego zastosowania tych materiałów między innymi w optoelektronice [1-11]. Intensywnie badanym polimerem pod kątem potencjalnych zastosowań do konstrukcji organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED-ów) od początku lat 90. XX wieku jest poli(N-winylokarbazol) (PVK) [1-10].

Niezwykle frapującym i aktualnym zagadnieniem jest koncepcja połączenia bardzo dobrych właściwości mechanicznych, jakimi charakteryzują się żywice epoksydowe, z dobrymi właściwościami optycznymi karbazolu [12]. W przypadku powodzenia takiej próby możliwe stałoby się np. zbudowanie diod elektroluminescencyjnych o dużej wytrzymałości mechanicznej. Nowo zsyntetyzowany materiał żywica Ruetapox modyfikowana 9-(2,3-epoksypropylo)karbazolem (EPK) łączy ze sobą właśnie te dwa elementy [11]. Dodatkowo synteza tego materiału jak i otrzymywanie cienkich warstw nie wymagają skomplikowanych procedur [13].

Eksperyment

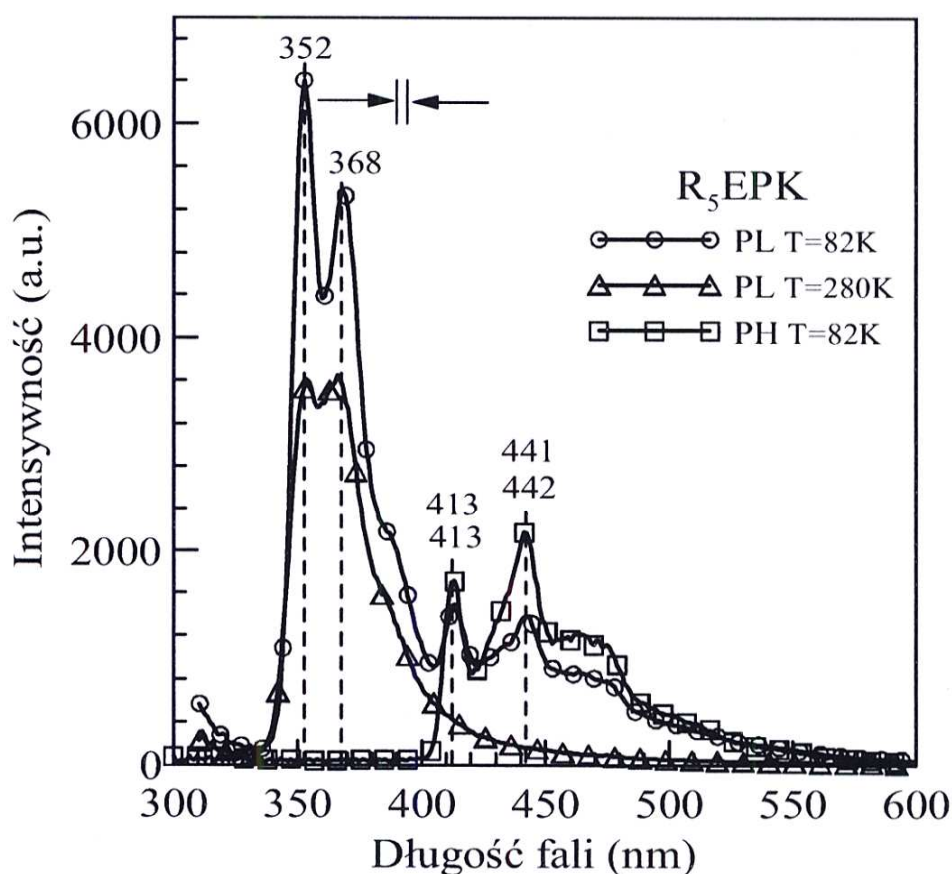
Kompozycję 9-(2,3-epoksypropylo)karbazolu (EPK) sporządzono na bazie handlowej małącząsteczkowej żywicy epoksydowej Ruetapox 0162 (R) (Bakelite AG) [11]. Badany materiał zawierał 5% wagowo EPK usieciowanej kompozycji epoksydowej (R₅EPK). Cienkie warstwy, naniesione na aluminium, miały grubość od kilku do 10 μm .

Pomiary fotoluminescencyjne (PL) i fosforescencyjne (PH) wykonano wykorzystując aparaturę pomiarową zbudowaną w Katedrze Fizyki Materiałów

Organicznego Instytutu Fizyki WSP w Częstochowie [14]. Do ekscytacji zastosowano oświetlacz z lampą Xe 75 W. Badania luminescencyjne wykonano wykorzystując spektrograf 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 i PH wynosiła 4 nm, natomiast niepewność wyznaczenia długości fali wynosiła 1 nm. Uzyskane widma PL i PH kalibrowano numerycznie ze względu na czułość spektralną układu pomiarowego.

Rezultaty

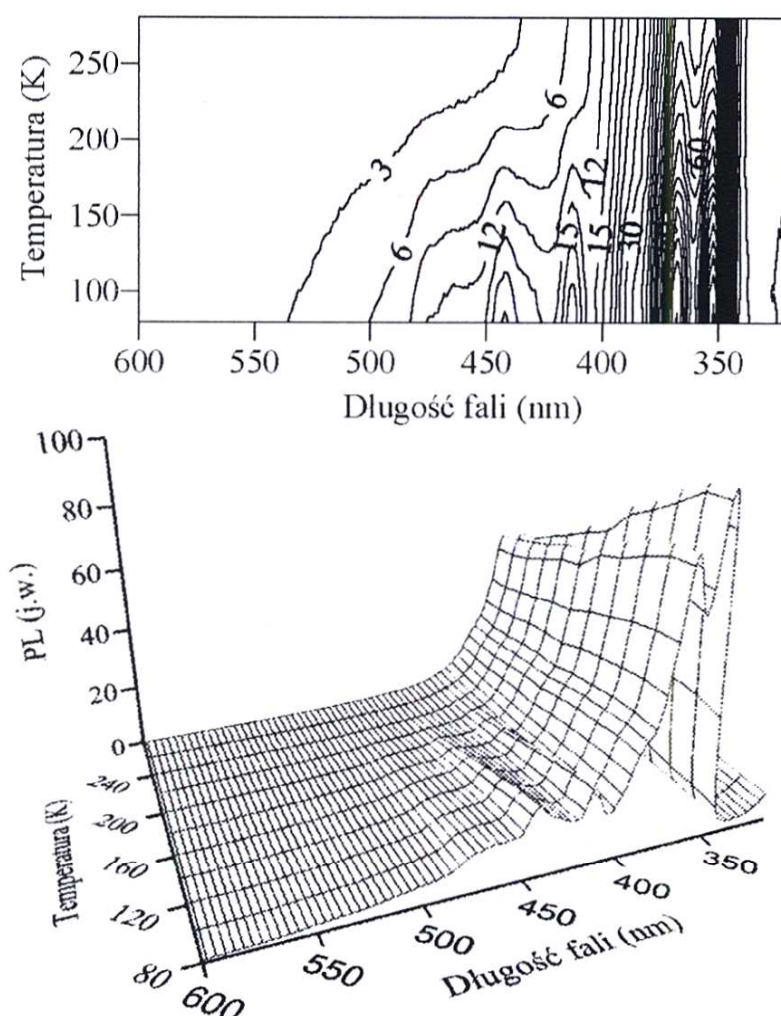
Zbadano wpływ temperatury na właściwości fotoluminescencyjne (PL) usieciowanej kompozycji epoksydowej modyfikowanej pochodną karbazolu (R_5 EPK) w zakresie temperatur od 82 K do 280 K. Widma PL R_5 EPK w temperaturach 82 K oraz 280 K przedstawia rys. 1. W widmie PL w temperaturze 82 K oprócz pików, które występują w temperaturze 280 K, są dodatkowe piki w zakresie od 400 nm do 600 nm. Ich położenie pokrywa się z położeniem pików fosforescencyjnych badanego polimeru w temperaturze 82 K (rys. 1). W temperaturze 280 K intensywność PH R_5 EPK jest na tyle niska, że jej detekcja jest niemożliwa. Widmo PL R_5 EPK w temperaturze 82 K jest superpozycją widma fluorescencyjnego (FL) oraz fosforescencyjnego (PH).



Rys. 1. PL i PH cienkiej warstwy R_5 EPK (ekscytacja Xe 75 W, 286 nm, $T = 82$ K i $T = 280$ K), podana jest spektralna zdolność rozdzielcza oraz położenie maksimów PL (352 nm, 368 nm, 413 nm i 442 nm) i PH (413 nm i 442 nm)

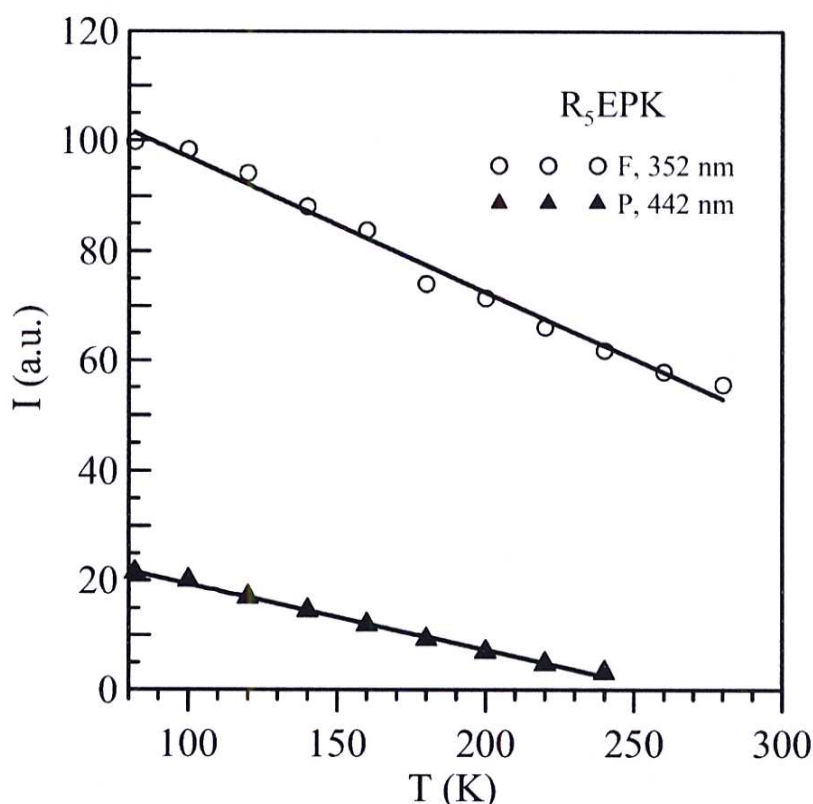
Położenie maksimów widm PL polimeru w zakresie od 320 nm do 420 nm dla temperatur 82 K i 280 K jest w granicach niepewności identyczne. Stąd wniosek, że zmiana temperatury w jakiej znajduje się polimer nie powoduje zmiany geometrii jego stanu wzbudzonego. Stosunek wydajności kwantowej PL R₅EPK w temperaturze 82 K i 280 K wynosi 1.9 ($\phi_{PL}^{82K} / \phi_{PL}^{280K} = 1.9$). Obniżenie temperatury spowodowało wzrost wydajności kwantowej PL R₅EPK prawie 2 razy. Stosunek wydajności kwantowej fluorescencji do wydajności kwantowej fosforescencji badanego polimeru w temperaturze 82 K wynosi 0.5 ($\phi_{PH}^{82K} / \phi_{FL}^{82K} = 0.5$).

Trójwymiarowe widmo PL R₅EPK w funkcji temperatury przedstawia rys. 2. Składa się ono wyraźnie z dwóch części (poniżej i powyżej 400 nm). Część widma PL związanego z PH podczas wzrostu temperatury od 82 K do 280 K jest wygaszana całkowicie, podczas gdy fluorescencja w tym samym zakresie temperatur jest wygaszana nieznacznie.



Rys. 2. PL R₅EPK w funkcji temperatury (ekscytacja Xe 75 W, 286 nm, T_p = 82 K, T_k = 280 K)

Pod wpływem obniżania temperatury liniowo rośnie dwukrotnie intensywność części widma PL związanego z FL (rys. 3). Względna wydajność kwantowa FL R₅EPK dla temperatur 82 K i 280 K wynosi 1.3 ($\phi_{FL}^{82K} / \phi_{FL}^{280K} = 1.3$).



Rys. 3. Zależność I_{FLMAX} oraz I_{PHMAX} w funkcji temperatury dla R_5EPK

Intensywność fosforescencji R_5EPK również rośnie liniowo wraz z obniżaniem temperatury i wzrost jej intensywności dla temperatur 82 K i 240 K jest aż około 7-krotny (rys. 3).

Wnioski

Geometria stanu wzbudzonego polimeru R_5EPK jest podobna w temperaturach 280 K i 82 K.

Widmo PL badanego polimeru w zakresie temperatur od 82 K do około 240 K składa się z dwóch części: widma fluorescencyjnego (FL) i fosforescencyjnego (PH). Powyżej 240 K w widmie PL R_5EPK występuje jedynie fluorescencja.

Wraz ze wzrostem temperatury zarówno fluorescencja jak i fosforescencja są gaszone, przy czym gaszenie fosforescencji z temperaturą jest silniejsze.

Obniżanie temperatury powoduje liniowe zwiększanie intensywności fluorescencji i fosforescencji polimeru na skutek zmniejszenia ilości bezpromienistych przejść wewnątrzsystemowych.

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 (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 (2002).
8. Tsvirko, M., Mandowska, E., Tkaczyk, S. i Mandowski, A., *Prace naukowe, Chemia 8/2003, Wydawnictwo WSP*, 45 (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 (2004).
12. Ellis, B., *Chemistry and Technology of Epoxy Resins* 146 (Chapman & Hall, London 1994).
13. Czub, P., Mazela, W., Pielichowski, J., XLIV Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, *Materiały zjazdowe*, **S13-P9** (Katowice 2001).
14. Mandowska, E., Mandowski, A. i Świątek J., *Macromol. Symp.*, **212**, 251 (2004).

Podziękowania

Badane materiały zostały przygotowane przez Mgr W. Mazelę oraz Dr P. Czubę z Samodzielnej Katedry Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych Politechniki Krakowskiej kierowanej przez Prof. Dr Hab. J. Pielichowskiego.