

02;07;12

Фотолюминесценция и парамагнитное дефектообразование в нанокompозите полиметилметакрилат—фуллерен C₆₀

© А.А. Кончиц, С.П. Колесник, В.С. Ефанов, И.Б. Янчук,
А.Л. Пушкарчук, А.О. Поздняков

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва НАНУ, Киев,
Украина

Институт физико-органической химии НАНБ, Минск, Беларусь

Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург,
Россия

E-mail: konchits@ukr.net

Поступило в Редакцию 16 марта 2011 г.

Рядом спектроскопических методов исследованы динамика термоиндуцированного дефектообразования и фотолюминесцентные (ФЛ) свойства композита полиметилметакрилат (ПММА)—C₆₀. Проведены квантово-химические расчеты модельного комплекса метилметакрилат (ММА)—C₆₀, неявно учитывающие присутствие кислорода. Процессы генерации дефектов и гашение ФЛ протекают в той же температурной области, где наблюдается и низкотемпературная деполимеризация макромолекул, вызванная присутствием C₆₀, и могут быть предвестниками деполимеризации.

Исследования композитов ПММА—фуллерен актуальны ввиду перспективности их применения, в т. ч. в таких областях, где важны свойства электронной подсистемы [1]. В предыдущих работах [2,3] методом термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДС) обнаружено снижение термостабильности матрицы ПММА в присутствии фуллерена C₆₀, выражающееся в появлении низкотемпературного пика деполимеризации макромолекул. Было показано, что с этим эффектом коррелируют изменения спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) образцов ПММА—C₆₀ в процессе отжига. Эти изменения обусловлены формированием анион радикалов C₆₀⁻ и дефектов поляронного типа P⁺ на макромолекуле (C₆₀ + ПММА → C₆₀⁻ПММА + P⁺). Очевидно, что процессы дефектообразования в композите, приводящие к деструкции

макромолекул и образованию мономеров ММА [2,3], имеют сложную динамическую природу. Можно ожидать участия в этих процессах кислорода, как входящего в состав комплексов с фуллереном или карбонильной кислородсодержащей группы ПММА, так и присутствующего в образце в виде молекул O_2 . В данной работе изучено влияние этих факторов на формирование дефектной структуры композита и его ФЛ свойств.

Характеристики исходных материалов, методика приготовления образцов и оборудование для ЭПР и ТДМС экспериментов описаны в [2,3]. Спектры ФЛ возбуждались лазером с длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$ и регистрировались с помощью фотоэлектронного умножителя, охлажденного до $T = 77 \text{ K}$. Образец находился при комнатной температуре. В отличие от [4] регистрация спектров осуществлялась в широком диапазоне энергий, позволяя более четко определять положение пиков ФЛ.

На рис. 1 представлены спектры ФЛ образцов ПММА, C_{60} , и композита ПММА– C_{60} до и после отжига при $T = 250^\circ\text{C}$ (кривые *a*, *b*, *c*, *d* соответственно). Видно (рис. 1, кривая *a*), что ФЛ чистого ПММА незначительна и регистрируется как слабый фоновый сигнал. ФЛ спектр фуллерена (рис. 1, кривая *b*) состоит из двух интенсивных пиков с центрами при 1.3 и 1.7 eV. Последний имеет высокоэнергетическое плечо, формирующееся двумя слабыми неразрешенными полосами, центрированными на 1.87 и 2.08 eV, и происходящими от остаточной примеси C_{70} и агрегатов фуллеренов соответственно [4,5]. ФЛ отклик композита состоит из широкого асимметричного пика, формируемого тремя полосами: 1.74, 2.08 и более слабой полосой 1.3 eV (рис. 1, кривая *c*). Согласно [5], полоса 1.7 eV в C_{60} связана с излучательной рекомбинацией автолокализованных пар полярон-экситон C_{60} . В композите она сдвинута на 40 meV из-за понижения симметрии молекулы C_{60} вследствие взаимодействия с полимерной матрицей. Полоса 1.87 eV в композите не проявляется, указывая на снижение содержания в нем примеси C_{70} (вероятно, вследствие его худшей растворимости в толуоле). Полоса 2.08 eV в композите усиливается за счет увеличения доли наноагрегатов фуллерена. Однако она не смещается и не сдвигает максимум ФЛ к величине 2.01 eV, как это имеет место в случае сильного агрегатирования фуллерена в композите [4]. Выяснение природы ФЛ пика 1.3 eV и причин затухания его интенсивности в композите требует дополнительных исследований, которые проводятся в настоящее время.

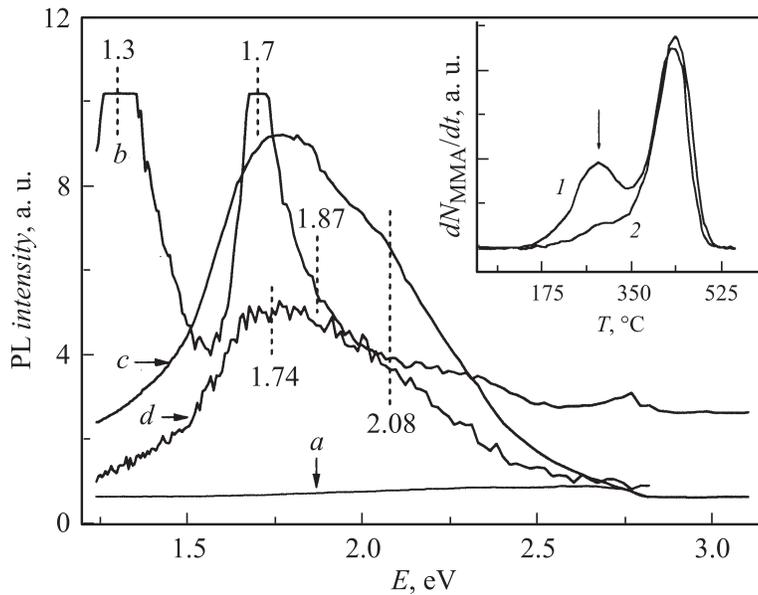


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции ($\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$) образцов ПММА (*a*), C_{60} (*b*) и композита ПММА– C_{60} до (*c*) после 2 h отжига при $T = 250^\circ\text{C}$ в условиях форвакуума и последующего выдерживания в окружающей атмосфере в течение двух суток (*d*). На вставке показаны ТД спектры композита (зависимости скорости образования мономера ММА, $dN_{\text{ММА}}/dt$, от температуры) ПММА– C_{60} до (*1*) и после (*2*) отжига при $T \approx 220^\circ\text{C}$ в вакуумной печи в условиях форвакуума.

После термообработки композитного образца (4 часа при $T = 250^\circ\text{C}$), его охлаждения и последующей выдержки на воздухе (~ 1 сутки) наблюдается гашение сигнала ФЛ без изменения структуры его полос (рис. 2, кривая *d*). Предполагая, что это связано с ростом концентрации дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации, мы подробнее изучили динамику дефектообразования в ПММА– C_{60} .

В свежеприготовленных образцах композита присутствуют в незначительной концентрации $N_s \leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ парамагнитные дефекты с $g = 2.0024$ (рис. 2, кривая *a*), обусловленные присутствием комплексов

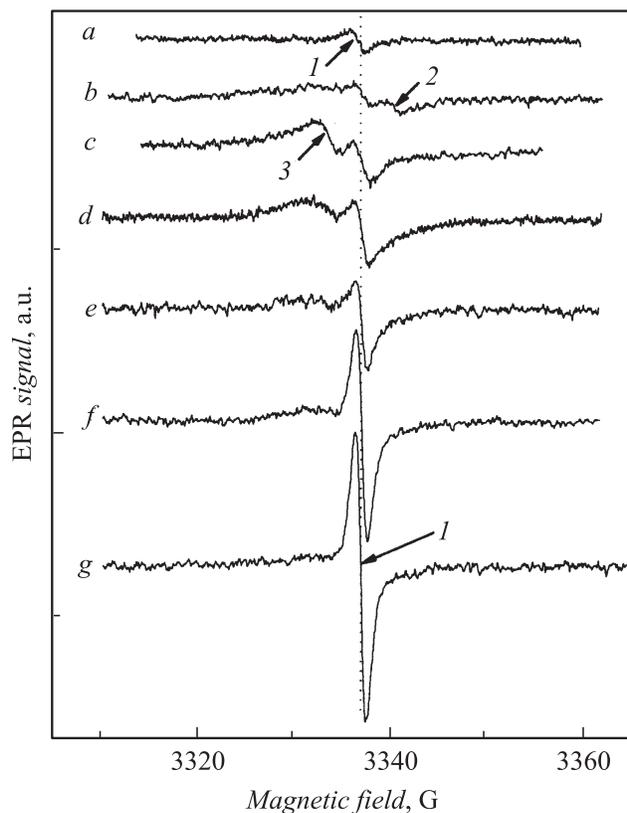


Рис. 2. Спектры ЭПР композита ПММА/ C_{60} в различных условиях: *a* — исходный образец на воздухе; *b*, *c* — отжиг при $T = 250^\circ\text{C}$ в условиях форвакуума в течение $t_{\text{ann.}} = 2$ и 4 h, соответственно; *d*, *e* — хранение при $T = 300$ K в условиях форвакуума 24 и 36 h, соответственно; *f*, *g* — хранение на воздухе 12 и 24 h, соответственно. Стрелками 1, 2 и 3 показаны линии ЭПР, которые появляются в спектре композитных образцов на разных стадиях термообработки. $T_{\text{meas.}} = 300$ K, $\nu = 9350$ MHz.

фуллерен–кислород (КФК) [6,7]. При отжиге образцов ($T_{\text{ann.}} = 250^\circ\text{C}$) спектр ЭПР существенно модифицируется (рис. 2, кривые *b–g*). На начальных этапах отжига, согласно [2,3], формируются два но-

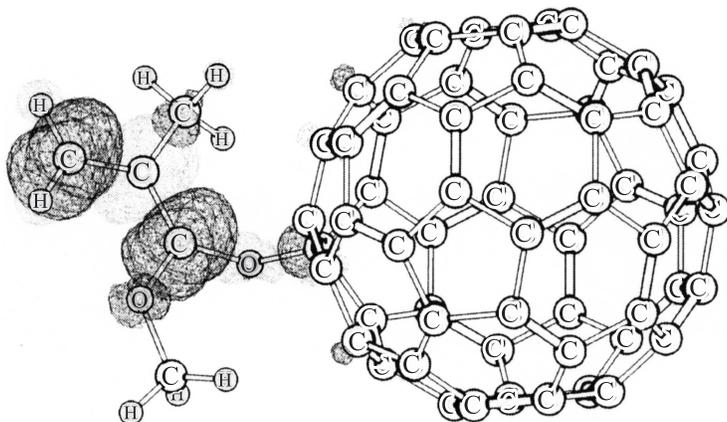
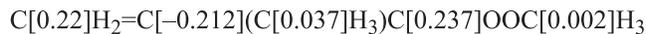
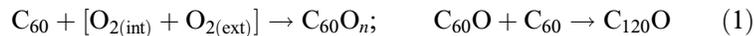


Рис. 3. Результаты квантово-химического расчета комплекса $(MMA-C_{60})^{-1}$. Темные области соответствуют локализации положительной спиновой плотности, светлые — отрицательной. В формуле MMA (строчка сверху) в квадратных скобках указаны рассчитанные значения спиновой плотности (в атомных единицах) на ядрах атомов углерода, принадлежащих молекуле MMA.

вых сигнала ЭПР, обусловленных анион радикалами C_{60}^- (аддукты C_{60} /полимерная цепочка) ($g = 2.000$), и P^+ дефектами в полимерных цепочках ($g = 2.0029$) (рис. 2, кривые *b, c*, линии 2 и 3 соответственно). С ростом длительности отжига ($t_{ann.}$) линия 2 постепенно исчезает и в спектре ЭПР остаются линии 1 и 3 (рис. 2, кривая *c*). В ходе последующей эволюции (рис. 2, кривые *d-g*) исчезает также линия 3, и на конечном этапе спектр ЭПР вновь представлен линией типа 1, с интенсивностью, возросшей более чем на порядок ($N_s \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) (рис. 2, кривая *g*). Величина g -фактора и ширина линии 1 не меняются в ходе отжигов, указывая на неизменность природы центров. Наблюдаемое возрастание ее интенсивности обусловлено как ускоренным проникновением атмосферного кислорода в композит в процессе термообработки, так и кинетикой формирования КФК. С последним согласуется тот факт, что при отжиге чистого фуллерена в аналогичных условиях мы также наблюдали рост интенсивности линии типа 1 при отсутствии линий 2 и 3.

Наблюдаемая сложная динамика дефектообразования определяется процессами формирования КФК, окисленных аддуктов C_{60} -полимер и положительно заряженных дефектов P^+ [2,7,8]:



где $O_{2(int)}$ и $O_{2(ext)}$ — кислород, запасенный ранее в приповерхностных слоях и поступающий из окружающей среды в результате термообработок соответственно. В ЭПР спектрах (см. рис. 2) продукты, представленные в схемах (1)–(3), адекватно интерпретируются следующим образом: линия 1 — $C_{120}O$; линия 2 — $C_{60}^-ПММА$ и $(C_{60}^-ПММА)O_n$; линия 3 — P^+ .

Нами проведены также численные расчеты в рамках квантово-химического *ab initio* метода [9]. Рассматривались структурные, электронные и спиновые характеристики молекул ММА ($CH_2=C(CH_3)COOCH_3$) и C_{60} , а также модельного комплекса (ММА– C_{60}), являющегося структурной единицей композита ПММА– C_{60} . Присутствие кислорода учитывалось опосредованно путем задания отрицательного заряда на комплексе ММА– C_{60} . Моделировались однократно заряженные системы $(ММА-C_{60})^-$ и C_{60}^- , находящиеся в основном дублетном ($S = 1/2$) спиновом состоянии [7], в приближении ROHF и UHF с полной оптимизацией геометрической структуры и использованием базисов MINI и STO-3G* [9]. Использовался программный пакет Firefly QC [10]. По результатам расчетов анализировались атомная и электронная структура изучаемых систем, а также распределение электронной и спиновой плотности (рис. 3). Анализ показывает, что в случае C_{60}^- имеет место спиновая делокализация, т.е. спиновая плотность достаточно равномерно распределена по атомам углерода. В то же время наблюдается спиновая поляризация, характеризующаяся формированием положительной и отрицательной спиновой плотности на соседних атомах, формирующих молекулу фуллера. В комплексе $(ММА-C_{60})^-$ спиновая плотность перераспределяется таким образом, что в молекуле C_{60} она локализуется в основном на атомах, ближайших к молекуле ММА. При этом наблюдается перетекание значительной части спиновой плотности на углеродные

атомы молекулы ММА, где также наблюдается ее поляризация. Расчеты подтверждают, что в результате отжига возможен перенос валентных электронов на разрыхляющие орбитали, приводя к ослаблению связей между ММА и C_{60}^- и снижению термостабильности комплекса $(ММА-C_{60})^-$. Это вызывает также перетекание спиновой плотности на атомы углерода молекулы C_{60} , что согласуется с экспериментально наблюдаемым ростом интенсивности линии I (рис. 2, кривая g).

Полученные данные показывают, что взаимодействие ПММА–фуллерен, происходящее через карбонильную группу ММА, действительно может быть инициировано молекулярным кислородом, присутствующим в композите в виде примеси и служащим источником для формирования КФК. В чистом ПММА генерация парамагнитных дефектов с $g = 2.0030$ (оборванные углеродные связи) также имеет место, однако стартуют эти процессы при более высоких температурах: $T = 350-400^\circ\text{C}$.

На вставке к рис. 1 показаны термодесорбционные (ТД) спектры ММА (зависимости скорости его образования, $dN_{\text{ММА}}/dt$, от температуры) для композита ПММА– C_{60} до и после отжига при $T \approx 220^\circ\text{C}$. Отжиг приводит к снижению интенсивности низкотемпературной стадии деструкции ПММА (показана вертикальной стрелкой на вставке к рис. 1), вызванной присутствием в матрице молекул фуллерена. Температуры, при которых наблюдается низкотемпературная деполимеризация ПММА, близки к тем, при которых стартуют процессы термоиндуцированного дефектообразования. Последние являются фактически предвестниками процессов деполимеризации в композите [2,3].

Таким образом, в работе вскрыты детали молекулярных механизмов термоиндуцированного дефектообразования в системе ПММА– C_{60} , учитывающие возможное присутствие в матрице остаточного кислорода O_2 . Показано, что эти процессы определяющим образом влияют на ФЛ свойства композита.

А.А. Кончиц, С.П. Колесник, В.С. Ефанов, И.Б. Янчук благодарят грант ДФФД № Ф28/418-2009 за поддержку ФЛ и ЭПР исследований. О.А. Поздняков благодарит гранты РФФИ № 09-08-90410-УКФ_ф_а, 09-08-01076_а и 10-08-90000-Бел_а за поддержку ТД исследований. А.Л. Пушкарчук благодарит грант БРФФИ № X10P-159 за поддержку квантово-химических расчетов.

Список литературы

- [1] *Polymer Nanocomposite Research Advances*/ Ed. S. Thomas, G.E. Zaikov. Nova Science Publishers, NY. 2007. P. 394.
- [2] Поздняков А.О., Хандге У.А., Кончиц А.А., Альтштадт Ф. // ПЖТФ. 2010. Т. 36. В. 20. С. 67–73.
- [3] *Pozdnyakov A.O., Handge U.A., Konchits A.A., Altstädt V.* // Polym. Adv. Technol. 2011. V. 22. N 1. P. 84–89.
- [4] *Ma G., Yang Y., Chen G.* // Materials letters. 1998. V. 34. P. 377–382.
- [5] *Capozzi V., Casamassima G., Lorusso G.F., Minafra A., Piccolo R., Trovato T., Valentini A.* // Solid State Comm. 1996. V. 98. N 9. P. 853–858.
- [6] Зарицкий И.М., Ищенко С.С., Кончиц А.А. и др. // ФГТ. 1996. Т. 38. № 2. С. 419–426. [Zaritskii I.M., Ishchenko S.S., Konchits A.A. et al. // Phys. Solid. State. 1996. V. 38. P. 231].
- [7] *Paul P., Kim K.-Ch., Sun D., Boyd P.D.W., Reed Ch.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. N 16. P. 4394–4401.
- [8] *Li G.Zh., Pittman Ch.U.Jr.* Photoluminescent Materials based on Laser-Modified Fullerene — Doped Polymer Thin Films. // Thin Films and Coating: New Research. NY. Nova Science Pub. 2005. Chapter 1. P. 1.
- [9] *Кларк Т.* Компьютерная химия. М.: Мир, 1990 (Tim Clark. A Handbook of Computational Chemistry, 1985. by John Wiley & Sons, Inc.). С. 383.
- [10] *Granovsky A.A.* Firefly version 7.1.G, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.