ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2005, том 47, № 7, с. 1153–1159

УДК 541.64:535.5

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК СОПРЯЖЕННОГО ПОЛИМЕРА[1]

© 2005 г. С. А. Арнаутов*, Е. М. Нечволодова*, А. А. Бакулин**, С. Г. Елизаров**, А. Н. Ходарев**, Д. С. Мартьянов**, Д. Ю. Паращук**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Международный учебно-научный лазерный центр Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 22.06.2004 г.
Принята в печать 24.02.2005 г.

Изучены оптические свойства тонких пленок поли[2-метокси-5-(2'-этил-гексилокси)-1,4-фениленвинилена], полученных из различных растворителей разными методами, включая метод медленного удаления растворителя. Пленки, приготовленные этим методом, имеют более сдвинутые в красную область спектр фотолюминесценции и длинноволновый край полосы поглощения, что указывает на большую среднюю длину сопряжения и более совершенную морфологию. Квантовый выход люминесценции и шероховатость (по данным атомно-силовой микроскопии) у таких пленок не хуже, чем у пленок, полученных окунанием подложки в раствор полимера. Изменения в спектрах люминесценции при длительном хранении образцов указывают на различные пути эволюции их надмолекулярной структуры. Обсуждены зависимости между методами получения, надмолекулярной структурой, межцепным взаимодействием, оптическими и фотофизическими свойствами пленок сопряженного полимера.

ВВЕДЕНИЕ

Сопряженные полимеры являются перспективными материалами для создания светодиодов [1, 2] и фотовольтаических преобразователей [3–5]. Один из наиболее интересных классов таких полимеров составляют полифениленвинилен и его производные, обладающие (за счет введения длинных алкильных заместителей) хорошей растворимостью. Особенно подробно исследованы фото и электрофизические характеристики поли[2-метокси-5-(2'-этил-гексилокси)-1,4-фениленвинилена] (I), асимметричные алкоксильные заместители которого позволяют использовать широкий круг растворителей и различные техники получения пленок, включая полив раствора полимера на вращающуюся подложку, погружение подложки в раствор и полив на неподвижную подложку [6].

В то же время в пленках, полученных из растворов, имеется широкий спектр типов межцепного взаимодействия [7, 8]. Как правило, это нежелательное явление, которое, например, в случае полимерных фотодиодов приводит к формированию слабоизлучающих и(или) безызлучательных центров и состояний, таких как межцепные поляронные пары, эксимеры и т.д. Характер взаимодействия хромофоров исключительно чувствителен к методу получения полимерных пленок [7–9]. Например, при быстром удалении низкокипящего растворителя формируется большой набор различных конформаций макромолекул и, как следствие, неудовлетворительные фото- и электрофизические свойства [10]. Таким образом, требуют изучения как механизмы электронных взаимодействий между хромофорами, так и пространственное распределение хромофоров в пленках сопряженных полимеров.

В качестве объекта исследования в настоящей работе был выбран полимер I, что обусловлено

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке European Office of Aerospace Research and Development и Международного научно-технического центра (код проекта 2666P), а также при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-02-16658).

E-mail: saa@chph.ras.ru (Арнаутов Сергей Анатольевич).

прежде всего исключительной чувствительностью его фотофизических свойств к условиям приготовления пленок и их морфологии. Важно также, что имеется большое число публикаций, посвященных полимеру I; это существенно облегчает интерпретацию экспериментальных данных.

В работе проведено сравнительное изучение пленок полимера I, полученных разными методами. Критериями качества пленок служили наличие выраженной структуры в спектрах фотолюминесценции (**ФЛ**); крутизна и положение длинноволнового края спектра поглощения; квантовый выход ФЛ; скорость деградации ФЛ. Первые два критерия отражают характер распределения по длинам сопряжения и качество упаковки. Третий – эффективность миграции энергии к люминесцентным центрам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полимер I ("Sigma–Aldrich") с $M = 1.25 \times 10^5$. Растворы полимера (в толуоле, хлорбензоле, йодбензоле, ТГФ и других растворителях) получали растворением требуемого количества полимера в нужном объеме растворителя в течение 60–90 мин при 50°C. Тонкие пленки сопряженного полимера получали следующими методами.

1. Нанесение необходимого объема раствора на вращающуюся, как правило, круглую подложку.

2. Погружение подложки в раствор полимера с последующей сушкой на воздухе или в инертной атмосфере (окунание).

3. Нанесение раствора на горизонтально расположенную подложку.

4. Медленное удаление растворителя: в данном случае упаривание раствора полимера в сосуде, на дне которого располагается подложка, в течение 5–25 дней в зависимости от растворителя и условий испарения.

Подложками служили пластинки из оптического стекла.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре "Hitachi 300". Спектры поглощения образцов с оптической плотностью более 2 записывали на установке, состоящей из галогеновой лампы, монохроматора МСД-1 и кремниевого фотоприемника, подключенного к синхронному усилителю SR-510 ("Stanford Research Systems"). Образец помещали после выходной щели МСД-1 для подавления вклада ФЛ в измеряемый спектр пропускания образца. Спектры ФЛ регистрировали на спектрофлуориметре "Shimadzu F5000" и(или) экспериментальной установке, состоящей из Nd:YAG- или He-Ne-лазера, излучающего на длине волны 532 или 633 нм соответственно, монохроматора МДР-4, кремниевого фотоприемника и синхронного усилителя SR-830. На этой же установке проводили измерения оптической плотности образцов до ~10 на длине волны 532 нм. Спектры ФЛ корректировали на спектральный отклик данной установки с помощью специально откалиброванной ленточной вольфрамовой лампы накаливания типа СИРШ-200.

Для оценки скорости фотодеградации в условиях лаборатории регистрировали сигнал ФЛ в диапазоне длины волн 580–600 нм в зависимости от времени экспозиции при возбуждении оптомеханически модулированным лазерным излучением с длиной волны 532 нм и интенсивностью 80 мВт/см^2. Квантовый выход ФЛ измеряли с использованием в качестве эталона разбавленного раствора красителя Родамина 101. При этом спектры ФЛ раствора красителя и пленок полимера I записывали в отражательной геометрии "назад" при возбуждении светом с длиной волны 532 нм, а затем учитывали величину оптической плотности образца. Также принимали во внимание потери на отражение и телесный угол сбора ФЛ из-за различия в показателях преломления образцов. Квантовый выход ФЛ для пленок измеряли в вакуумной кювете. Все оптические измерения проводили при комнатной температуре.

Структуру поверхности пленок характеризовали на атомно-силовом микроскопе "Фемтоскан онлайн" (Россия) в контактном режиме. Для сканирования поверхности использовали кантиливеры производства "Veeco" жесткостью 0.06 Н/м. Обработку изображений производили на программном комплексе "Фемтоскан". При обработке применяли стандартные фильтры – выравнивание по строкам, вычитание поверхности равного наклона. Для оценки средней шероховатости поверхности на каждом образце выбирали участок размером ~2 × 2 мкм, не содержащий редких и выделяющихся по высоте образований.

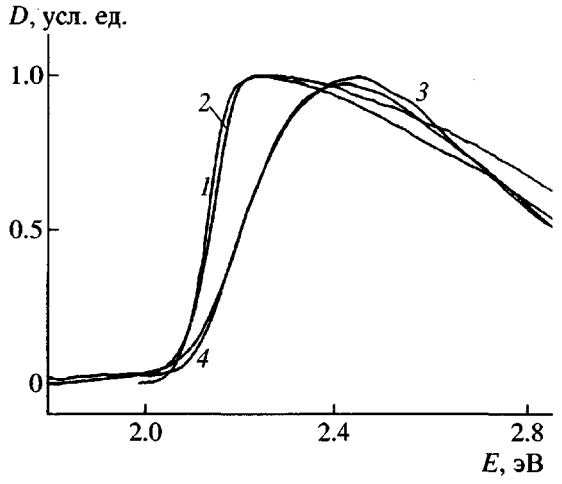

Рис. 1. Нормированные спектры поглощения пленок полимера I, полученных из толуола методами 1–4.

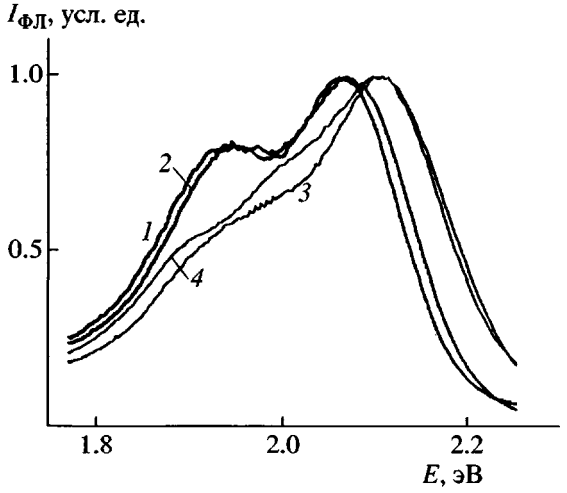

Рис. 2. Нормированные спектры фотолюминесценции пленок полимера I, полученных методами 1–4. Длина волны возбуждения 500 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Из растворов в толуоле и хлорбензоле (концентрация 0.5–2.0 г/л) различными методами были получены пленки высокого качества с оптической плотностью в полосе поглощения в интервале 0.5–10 (в зависимости от метода). Интересно, что пленки, полученные из растворов полимера I в йодбензоле, состоят из игольчатых кристаллов, хотя считается, что данный сопряженный полимер дает только аморфные пленки. На рис. 1 приведены спектры поглощения пленок полимера I, полученных различными методами из толуольных растворов. Видно, что пленки, полученные методами 3 и 4, имеют более крутой и сдвинутый в красную область длинноволновый край полосы поглощения, что указывает на большее содержание длинных сопряженных фрагментов полимерных цепей и их более узкое распределение по длине. На рис. 2 приведены спектры ФЛ пленок полимера I, полученных различными методами из толуольных растворов. Из него следует, что положение и тонкая структура спектров зависит от метода приготовления пленок. Пленки, полученные методами 3 и 4, имеют более "красную" полосу ФЛ (сдвиг составляет до ~50 мэВ) с выраженной тонкой структурой. При этом пленки, полученные методом 4 имеют более "красный" край поглощения и спектр ФЛ по сравнению с методом 3, что указывает на увеличенную длину сопряжения как хромофоров, так и люминофоров.

Результаты, полученные при использовании в качестве растворителя толуола, качественно воспроизводятся в случае хлорбензола, циклогексанона и ТГФ.

Изучение скорости фотодеградации пленок полимера I показало, что интенсивность ФЛ резко снижается после характерной дозы экпозиции ~20 Дж/см^2. При этом мы не обнаружили корреляций между скоростью деградации ФЛ и методом получения пленок.

Был измерен квантовый выход ФЛ для растворов и пленок полимера I. В случае, когда растворителем служил хлорбензол, он составил 30% для раствора и ~20% для пленок, полученных методом 4, что лишь на 20% ниже, чем для пленок, полученных методом 3 (в предположении, что показатель преломления пленок равен 1.9 на ~600 нм). Весьма важно, что "красная" ФЛ для пленок, приготовленных методом 4, практически так же эффективна, как и для пленок, полученных другими методами. Это означает, что в данном случае имеет место именно улучшение упаковки и надмолекулярной структуры – в противоположность так называемой "агрегации", которая также сопровождается красным сдвигом ФЛ-спектра, но приводит к заметному падению квантового выхода.

Различия в морфологии пленок, полученных методами 3 и 4, отражаются в долговременной динамике изменения их спектров ФЛ. На рис. 3 приведены спектры ФЛ для пленок полимера I, запи-

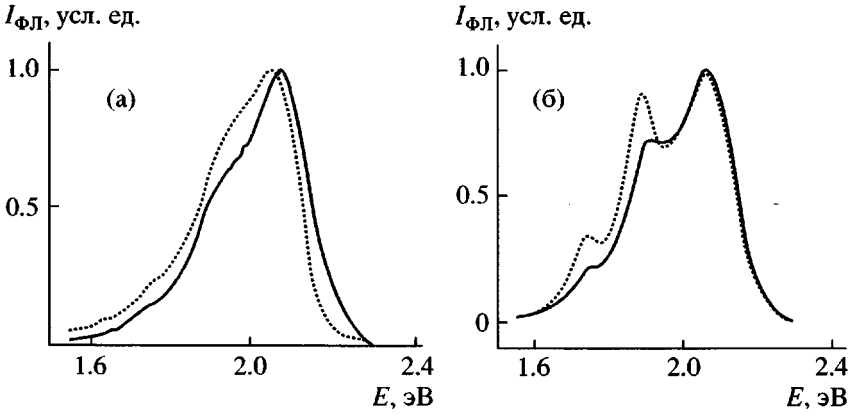

Рис. 3. Нормированные спектры фотолюминесценции пленок полимера I, полученных из толуола методами 3 (а) и 4 (б). Сплошные линии – спектры, записанные сразу после приготовления пленок, штриховые – спектры, зарегистрированные спустя 2 месяца. Образцы хранили в одинаковых условиях.

санные сразу после получения пленок, и после двух месяцев их хранения в лаборатории. Спектр пленки, полученной по методу 3, сдвигается в длинноволновую область, при этом несколько возрастает интенсивность низкочастотного плеча. Именно такой характер изменений обычно связывают с нежелательным агрегированием, сопровождающимся снижением квантового выхода [11–13]. Спектр пленок, приготовленных методом 4, не меняет положения, но становится более разрешенным, что указывает на более гомогенную структуру образца. Эти данные можно интерпретировать таким образом, что пленки, полученные методами 3 и 4, имеют различную морфологию, которая по-разному эволюционирует по времени.

Было обнаружено, что при использовании растворов с концентрацией ниже определенного предела (например, ~0.1 г/л для толуола) метод 4 приводит к пленкам низкого качества с негомогенной структурой и низкой стабильностью. В частности, спектры поглощения и ФЛ образцов, полученных из раствора с концентрацией 0.01 г/л, становятся существенно шире. Для сравнения – спектры пленок из растворов с концентрацией в диапазоне 0.5–2.0 г/л различаются незначительно.

Характеристики поверхности пленок полимера I, полученных различными методами из раствора полимера в хлорбензоле, по данным атомно-силовой микроскопии

Метод приготовления пленки	Шероховатость, нм	Характерный размер круглых образований (диаметр × × высота), нм	Толщина пленки, нм
1	0.7	150 × 5	~25
2	1.1	140 × 12	<15
3	1.8	200 × 15	<600
4	1.7	400 × 6	~900

Структуру поверхности пленок полимера I, приготовленных из хлорбензола методами 1, 2, 3 и 4 изучали с помощью атомно-силовой микроскопии (в контактной моде). Все пленки представляют собой сплошные гладкие поверхности с отдельными топологическими образованиями круглой формы. Результаты сведены в таблицу.

Важно, что метод 4 позволяет получать пленки с низкой шероховатостью, сравнимой с таковой в случае метода 1. Маленькие кратеры, имеющиеся на этих пленках, образуются, очевидно, из-за испарения в вакууме крошечных капелек растворителя, оставшихся в объеме пленки, при окончательном досушивании образцов.

Метод 4 является весьма гибким (в том числе за счет изменения растворителя, концентрации, температуры и времени испарения) и позволяет получать пленки с необычными оптическими свойствами. На рис. 4 приведены спектры ФЛ для трех образцов пленок, полученных из растворов в толуоле и хлорбензоле. Если образец 1 имеет спектр ФЛ с выраженной колебательной структурой, типичный для пленок полимера I, то два других спектра сильно отличаются положением и формой. Так, спектр образца 2 существенно сдвинут в длинноволновую область и демонстрирует

тонкую структуру, обычно наблюдаемую лишь при низких температурах. Мы полагаем, что полосы 1.9 и 1.72 эВ отвечают небольшой фракции высокоупорядоченных полимерных цепей, а полоса 2.1 эВ, вероятно, остальным сопряженным фрагментам полимера I. Важно, что в спектре поглощения образца 2 наблюдается отчетливый пик на 1.9 эВ. При этом край поглощения находится на 2.1 эВ, что характерно для обычных пленок полимера I (рис. 4). Мы полагаем, что пара полос ФЛ 1.72 и 1.9 эВ и полоса 2.1 эВ в образце 2 соответствуют разным электронным состояниям. Так, мы наблюдали полосы ФЛ 1.72 и 1.9 эВ даже при возбуждении "красным" лазером (1.96 эВ, 633 нм), когда оптическое поглощение очень мало (рис. 4). Отношения квантового выхода к числу поглощенных фотонов при длине волны возбуждающего излучения 633 и 532 нм были очень близки. Эти данные подтверждают то, что полосы 1.9 и 1.72 эВ возникают вследствие эффективной миграции энергии с высокоэнергетических хромофоров к низкоэнергетическим люминофорам. В то же время, эффективность ФЛ для образца 2 в несколько раз меньше, чем для обычных пленок полимера I. В настоящий момент природа этих полос в спектре ФЛ понятна не до конца. По-видимому, они могут возникать как благодаря агрегированию полимерных цепей, так и за счет вклада очень длинных сопряженных фрагментов.

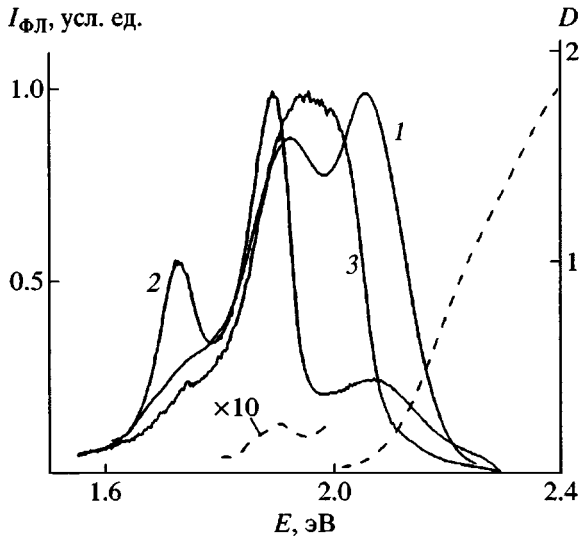

Рис. 4. Спектры фотолюминесценции пленок полимера I, полученных методом 4 из раствора полимера в толуоле (*1*, *2*) и хлорбензоле (*3*). Концентрация раствора 0.5 (*1*), 0.01 (*2*) и 1 г/л (*3*). Длина волны возбуждения 540 (*1*), 450 (*2*) и 500 нм (*3*). Нумерация кривых соответствует нумерации образцов в тексте. Штриховая кривая – спектр поглощения для образца 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общий подход к получению тонких пленок полимера I и других сопряженных полимеров включает два ключевых положения.

Равновесные условия

Мы полагаем, что большая часть опубликованных результатов получена на пленках, приготовленных в неравновесных условиях. Переработка сопряженного полимера включает три основные стадии: растворение исходного полимера (см., например, работы [14, 15]); переход из раствора в твердую фазу; оптимизация (нормализация) твердой фазы (например, отжиг). Все эти стадии должны протекать в условиях, максимально приближающимся к равновесным. Макромолекулы сопряженного полимера должны иметь возможность принять оптимальную конформацию и сформировать оптимальную для данных конкретных условий надмолекулярную структуру.

На стадии растворения есть несколько альтернативных подходов. Например, можно использовать растворитель, который будет "хорошим" или "плохим" для данного полимера. (Более конкретно необходимо говорить о поляризуемости растворителя и параметре Хильдебранта δ [16].) В первом случае макромолекулы смогут сформировать "коллективную" надмолекулярную структуру, во втором – упаковаться в индивидуальные клубки (кластеры); причем априори неочевидно, какой подход даст лучший результат с точки зрения фотофизических и оптических свойств. Понятно лишь, что они будут разными для этих двух альтернатив.

На этапе перехода в твердую фазу происходит удаление растворителя. Очевидно, что процесс должен быть достаточно медленным для того, чтобы макромолекулы сформировали равновесную морфологию. Если это так, то методы, которые включают полив на подложки, вращающиеся со скоростями 4000–8000 об/мин, из растворов в низкокипящих растворителях, должны быть исключены. Пленки, полученные в таких условиях, будут содержать большое количество дефектов,

находиться в метастабильном состоянии и их свойства будут неизбежно меняться в рабочих условиях.

Как было показано, например, в работе [17], отжиг пленок позволяет нормализовать их свойства, формально "сгладив" влияние предыстории получения. Но это не означает, что таким способом можно достичь оптимума. Целью процесса является достижение минимума свободной энергии системы. И если после удаления растворителя получена неоптимальная надмолекулярная структура, отжиг приведет лишь в локальный минимум свободной энергии, а не в глобальный.

Формирование совершенных центров эмиссии

Приведенные выше результаты показывают, что свежеприготовленные методом 4 пленки полимера I имеют более сдвинутый в красную область спектр ФЛ с выраженной колебательной структурой и квантовый выход ФЛ, как минимум, не ниже, чем у пленок, полученных другими методами. Иными словами, метод 4 приводит к более плотной упаковке эмиссионных центров сопряженных фрагментов с увеличенной длиной сопряжения. Иначе говоря, плотная упаковка цепей ведет к тому, что большая доля хромофоров попадает в пределы форстеровского радиуса для данной длины волны возбуждения, а это означает формирование благоприятной среды для миграции экситонов [18–20]. Такой тип форстеровской миграции энергии в улучшенной надмолекулярной структуре приведет к тому, что за все излучение будет отвечать небольшое число низкоэнергетических эмиссионных центров. Такая ситуация отличается от широкого распределения хромофоров, характерного для пленок полимера I, полученных методами 1 и 3.

В то же время мы не нашли зависимости между скоростью фотоокисления (деградации ФЛ) и методом получения пленок. Это указывает на то, что в рабочих условиях, т.е. при потоке поглощаемых фотонов и наличии кислорода, низкоэнергетические излучательные центры быстро превращаются в тушители-ловушки. Понятно, что после того, как на "дно воронки" установлена такая ловушка, весь поток энергии возбуждения эффективно тушится [21], а форма спектра ФЛ изменяется. Совершенно очевидно, что такая надмолекулярная структура и такие люминофоры, которые деградируют так быстро (дозы ~20 Дж/см^2), не могут считаться совершенными и оптимально организованными. Сказанное означает, что основное внимание должно уделяться не разработке способов физической защиты пленок от фотодеградации, а развитию методов организации совершенной структуры эмиссионных центров как неотъемлемой части низкодефектной морфологии образцов сопряженного полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методы получения тонких пленок 4 [22] и 3 (по сравнению с методами полива на вращающуюся подложку и погружения) позволяют получать более упорядоченные образцы полимера I с увеличенной средней длиной сопряжения. При этом не наблюдается нежелательная агрегация, а квантовый выход люминесценции практически не уменьшается. Изменяя условия упаривания, можно получать пленки, спектральные характеристики которых существенно отличаются от пленок, полученных обычными способами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burns P.L., Holmes A.B.* // Nature (London). 1990. № 347. P. 539.
2. *Gustafsson G., Cao Y., Treacy G.M., Klavetter F., Colinari N., Heeger A.J.* // Nature (London). 1992. № 357. P. 477.
3. *Shaheen S.E., Radspinner R., Peyghambarian N., Jabbour G.E.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. № 18. P. 2996.
4. *Granstrom M., Petritsch K., Arias A. C., Lux A., Andersson M. R., Friend R.H.* // Nature (London). 1998. № 395. P. 257.
5. *Brabec C.J., Sariciftci N.S., Hummelen J.C.* // Adv. Func. Mat. 2001. № 11. P. 15.
6. *Wudl F., Alleman P.M., Srdanov G., Ni Z., McBranch D.* // Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 1991. V. 36. P. 455.
7. *Nguyen T.Q., Kwong R.C., Thompson M.E., Schwartz B.J.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. № 17. P. 2454.
8. *Nguyen T.Q., Martini T.Q., Liu J., Schwartz B.J.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 2. P. 237.
9. *Yang B.J., Hide F., Diaz-Garcia M.A., Heeger A.J., Cao Y.* // Polymer. 1998. V. 39. № 11. P. 2299.

10. *Nabetani Y., Yamasaki M., Miura A., Tamai N.* // Thin Solid Films. 2001. V. 393. № 1–2. P. 329.

11. *Nguyen T.Q., Doan V., Schwartz B.J.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 8. P. 4068.

12. *Chen S.H., Su A. C., Huang Y.F., Su C.H., Peng G.Y., Chen S.A.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 11. P. 4229.

13. *Collison C.J., Rothberg L.J., Treemaneekarn V.Y., Li Y.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 7. P. 2346.

14. *Nguyen T.Q., Yee R.Y., Schwartz B.J.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2000. V. 144. № 1. P. 1.

15. *Zheng M., Bai G.L., Zhu D.B.* // J. Photochem. Photobiol. A. 1998. V. 116. № 2. P. 143.

16. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immelrgut E.H. New York : Wiley, 1975.

17. *Schaller R.D., Snee P.T., Johnson J.C., Lee L.F., Wilson K.R., Haber L.H., Saykally R.J., Nguyen T.Q., Schwartz B. J.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 14. P. 6688.

18. *Huser T., Yan M.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2001. V. 144. № 1. P. 43.

19. *Yu J., Hu D.H., Barbara P.F.* // Science. 2000. № 289. P. 1327.

20. *Nguyen T.-Q., Wu J., Doan V., Tolbert S.H., Schwartz B.J.* // Science. 2000. N. 288. P. 652.

21. *Hu D.H., Yu J., Barbara P.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 29. P. 6936.

22. *Gower L.A., Lyman D.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 13. P. 2257.

Influence of the Preparation Procedure on the Optical Properties of Conjugated-Polymer Thin Films

S. A. Arnautov*, E. M. Nechvolodova*, A. A. Bakulin, S. G. Elizarov**, A. N. Khodarev**, D. S. Mart'yanov**, and D. Yu. Parashchuk****

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

***International Education-and-Research Laser Center, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

Abstract—The optical properties of poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene–vinylene] thin films prepared from various solvents by different methods, including the slow solvent removal technique, were studied. The films prepared by the aforementioned technique had both the photoluminescence spectrum and the long-wavelength edge of absorption band red-shifted to a greater extent, thus indicating a greater average conjugation length and more perfect morphology. The luminescence quantum yield and the roughness (according to atomic-force microscopy data) for such films are not worse than those for the films obtained by dipping the substrate in a polymer solution. Change in the luminescence spectrum during prolonged storage of samples indicates different routes of evolution of their supermolecular structure. Interrelations between the supermolecular structure, interchain interaction, and the optical and photophysical properties of the films of the conjugated polymer depending on the preparation procedure are discussed.