

Измерение кинетики фотообесцвечивания пленок полупроводниковых полимеров методом «возбуждение – зондирование»

А.Е.Озимова, В.В.Бруевич, Д.Ю.Паращук

Разработана феноменологическая модель динамики лазерного фотообесцвечивания полупроводникового полимера в двулучевой схеме для различных длин волн выжигającego и зондирующего пучков. На основе данной модели реализован экспериментальный метод, позволяющий исследовать материалы, которые сильно отличаются по скорости фотодегradации. Измерен квантовый выход фотодегradации в смесях полупроводникового полимера класса полипарафениленвиниленов МЕН-PPV с низкомолекулярным электронным акцептором 2,4,7-тринитрофлуореноном (TNF) при длинах волн выжигания 488 и 514 нм для различных соотношений компонентов МЕН-PPV:TNF. Получено, что добавление акцептора приводит к уменьшению квантового выхода фотодегradации полимера по крайней мере на четыре порядка в смеси МЕН-PPV:TNF = 1:0.4, при этом квантовый выход фотодегradации для данных длин волн совпадает. Показано, что скорости фотодегradации пленок МЕН-PPV:TNF, полученные методами лазерного фотообесцвечивания и ИК спектроскопии, хорошо согласуются друг с другом.

Ключевые слова: полупроводниковый полимер, фотолюминесценция, фотодегradация, лазерное фотообесцвечивание, комплекс с переносом заряда.

1. Введение

Полупроводниковые (сопряженные) полимеры интенсивно исследуются в качестве перспективных тонкопленочных материалов для различных задач фотоники, например для разработки светодиодов и солнечных фотоэлементов. Одним из общих недостатков большинства полупроводниковых полимеров является их низкая стабильность в условиях окружающей среды под действием света [1, 2]. Наиболее изученный процесс фотодегradации полупроводниковых полимеров – фотоокисление [3, 4]. Полагают, что оно связано прежде всего с формированием долгоживущих триплетных состояний, которые активно вступают в реакцию с атмосферным кислородом [5].

Замечено, что в смесях полупроводниковых полимеров с органическими молекулами с высоким электронным сродством (электронными акцепторами) при облучении светом в области поглощения полимера скорость его фотоокисления существенно замедляется. Так, было получено, что в смесях полупроводникового полимера из класса растворимых полипарафениленвиниленов (МДМО-PPV) с фуллеренами скорость фотоокисления полимера уменьшается на порядок в условиях естественной атмосферы [6]. Измерения проводились методом ИК спектроскопии. С помощью этого же метода недавно обнаружено, что в смеси аналогичного полимера МЕН-PPV с электронным акцептором 2,4,7-тринитрофлуореноном (рис. 1) характерная скорость фотоокисления полимера замедля-

ется более чем в 1000 раз [7]. Такое падение скорости фотоокисления в смеси было объяснено исключением канала релаксации фотовозбуждения в триплетные состояния полимера.

С другой стороны, фотоокислительную деградацию полупроводниковых полимеров можно исследовать по обесцвечиванию их основной полосы поглощения в видимом диапазоне [8] (рис. 2). Для этого удобно использовать простой метод лазерного фотообесцвечивания, предложенный для исследования деградации органических красителей в матрице [9], в котором регистрируется кинетика пропускания образца под действием выжигającego лазерного пучка. Данный метод применялся ранее для исследования фотодегradации производного полипарафениленвинилена (PPV) [10]. Было показано, что скорость фотодегradации монотонно растет с увеличением концентрации кислорода в окружающей образец атмосфере и, следовательно, связана с фотоокислением.

Для идентификации механизмов фотоокисления полупроводниковых полимеров важно выяснить зависимость скорости фотоокисления от длины волны выжигającego излучения. Действительно, с укорочением длины волны возбуждения могут возникать новые каналы релаксации энергии, влияющие на скорость фотоокисления. Так, например, при достаточно высокой энергии кванта

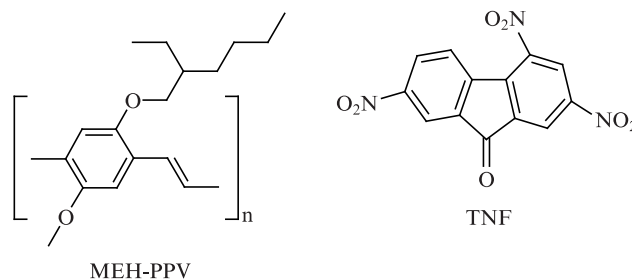


Рис. 1. Структурные химические формулы МЕН-PPV и TNF.

А.Е.Озимова, В.В.Бруевич, Д.Ю.Паращук. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы; Международный учебно-научный лазерный центр МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы; e-mail: a.ozimova@gmail.com

Поступила в редакцию 1 сентября 2011 г., после доработки – 25 октября 2011 г.

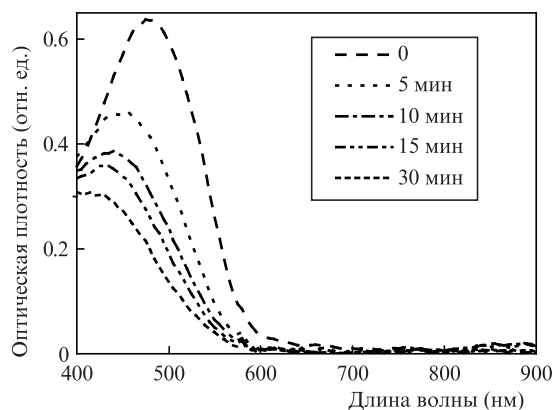


Рис.2. Спектры поглощения пленки MEH-PPV толщиной 60 нм на стеклянной подложке для различных времен экспозиции выжигающим пучком

фотовозбуждения полимера синглетный экситон может быстро распасться на два триплетных состояния [11], через которые далее происходит фотоокисление. Кроме того, особенность фотодеградации полупроводниковых полимеров состоит в том, что сначала, как правило, окисляются наиболее длинные цепи, отвечающие длинноволновым хромофорам. При этом окисление длинных цепей может дать более короткие цепи, поглощающие в коротковолновой части полосы. В результате обесцвечивание полосы поглощения полимера идет неравномерно, так что быстрее всего исчезает длинноволновая область (рис.2). Поэтому для исследования зависимости скорости фотоокисления от длины волны возбуждения существенно иметь возможность возбуждения и зондирования на разных длинах волн. Более того, следует ожидать, что максимальную чувствительность к фотообесцвечиванию можно реализовать, выбирая длину волны зондирования в области максимальной крутизны основного края поглощения полимера. Вместе с тем, метод лазерного фотообесцвечивания был разработан для одной длины волны [9,10]. В настоящей работе метод распространен на случай различных длин волн возбуждения и накачки и применен для исследования фотодеградации смесей полимера одного из наиболее изученных полупроводниковых полимеров MEH-PPV с электронным акцептором TNF. Показано, что скорость фотоокисления MEH-PPV в смеси с TNF уменьшается на четыре порядка.

2. Модель фотообесцвечивания для различных длин волн возбуждения и зондирования

Для упрощения задачи пренебрежем распределением по длинам сопряженных сегментов полимера и будем считать, что имеется один тип хромофоров с концентрацией, уменьшающейся при фотообесцвечивании. Также будем полагать, что скорость деградации линейно зависит от интенсивности пучка возбуждения, что наблюдалось для полимера класса PPV [10]. Для количественного описания процесса фотодеградации введем квантовый выход фотодеградации γ , определяемый как обратное число фотонов, поглощенных хромофором и приводящих к его обесцвечиванию (разрушению) [9]. Пусть лазерный пучок с длиной волны λ_0 (частотой ν_0) воздействует

на образец (пленка на прозрачной подложке) определенное время t , затем с помощью лазерного пучка с длиной волны λ_1 измеряется пропускание образца. Рассмотрим задачу в одномерной геометрии. Коэффициент поглощения $\alpha(z, t)$ определяется концентрацией хромофоров (сопряженных фрагментов полимера) N на глубине пленки z :

$$\alpha_{0,1}(z, t) = \sigma_{0,1}N(z, t), \quad (1)$$

где $\sigma_{0,1}$ – сечение поглощения на длинах волн λ_0 и λ_1 соответственно. Уменьшение концентрации $N(z, t)$ со временем за счет фотообесцвечивания запишем в следующем виде:

$$\frac{\partial N(z, t)}{\partial t} = -\gamma\sigma_0N(z, t)\frac{I_0(z, t)}{h\nu_0}, \quad (2)$$

где изменение потока фотонов $I_0(z, t)$ вдоль направления распространения z дается формулой

$$\frac{\partial I_0(z, t)}{\partial t} = -\sigma_0N(z, t)I_0(z, t). \quad (3)$$

Запишем аналогичное выражение для изменения интенсивности пробного пучка $I_1(z, t)$:

$$\frac{\partial I_1(z, t)}{\partial t} = -\sigma_1N(z, t)I_1(z, t). \quad (4)$$

Запишем также граничные условия задачи

$$I_0(z=0, t) = I_{00}, \quad I_1(z=0, t) = I_{10} \quad (5)$$

и начальное условие

$$N(z, t=0) = N_0. \quad (6)$$

Решение данной системы уравнений имеет следующий вид:

$$I_1(L, t) = \frac{I_{10}}{\left\{ \left[\exp(\sigma_0 N_0 L) - 1 \right] \left[\exp\left(-\sigma_0 \frac{I_{00}}{h\nu_0} \gamma t\right) + 1 \right] \right\}^{\sigma_1/\sigma_0}}. \quad (7)$$

Пропускание пленки толщиной L с учетом пропускания подложки $T_{1\infty}$ определяется формулой

$$T_1(t) = [I_1(L, t)/I_{10}] T_{1\infty}, \quad (8)$$

откуда получаем зависимость пропускания образца от времени на длине волны λ_1 :

$$T_1(t) = T_{1\infty} \left\{ \left[\left(\frac{T_{1\infty}}{T_{10}} \right)^{\sigma_0/\sigma_1} - 1 \right] \exp\left(-\sigma_0 \frac{I_{00}}{h\nu_0} \gamma t\right) + 1 \right\}^{\sigma_1/\sigma_0}, \quad (9)$$

где $T_{1\infty}$ и T_{10} – пропускание образца при $t \rightarrow \infty$ (в конце процесса фотообесцвечивания) и $t = 0$ соответственно.

Таким образом, экспериментальные кинетические зависимости пропускания образца можно аппроксимировать формулой (9) и определить скорость фотодеградации

$$k = \frac{\sigma_0 I_{00} \gamma}{h\nu_0} \quad (10)$$

и квантовый выход фотодеградации

$$\gamma = \frac{h\nu_0 k N_0}{\alpha_0 I_{00}}, \quad (11)$$

где $\alpha_0 = \sigma_0 N$.

3. Образцы и техника измерений

Исследуемые образцы пленок смесей МЕН-PPV с акцептором TNF наносились на стеклянные подложки методом центрифугирования при скорости 1500 об/мин из раствора в хлорбензоле с характерной концентрацией полимера 5 г/л, толщина пленок не превышала 50 нм. Молярное соотношение между донором и акцептором в смеси изменялось от 1:0.0001 до 1:0.4.

Образец помещался на диафрагме диаметром 0.43 мм так, чтобы лазерный пучок падал на образец со стороны пленки. Радиус сфокусированного пучка лазера накачки значительно превышал радиус диафрагмы. В качестве излучения накачки использовалось излучение аргонового лазера с длинами волн 488 и 514 нм. Пробный лазерный пучок с длиной волны 532 нм, проходя через образец, попадал на кремниевый фотоприемник, сигнал с которого поступал на синхронный детектор. Пробный пучок модулировался механическим прерывателем синхронного детектора с частотой 75 Гц. Интенсивность пучка накачки составляла 2.4–3.5 Вт/см², а интенсивность пробного излучения – 0.2 мВт/см².

4. Результаты измерений

В эксперименте измерялись кинетические зависимости коэффициента пропускания пленок МЕН-PPV:TNF. Поскольку оптические толщины разных пленок различны, мы приводим зависимости нормированного коэффициента пропускания. На рис.3 показаны зависимости нормированного коэффициента пропускания пленок от времени экспозиции при использовании выжигающего пучка с длиной волны 514 нм для различных соотношений компонентов смеси МЕН-PPV:TNF. Как видно из рисунка, с увеличением экспозиции коэффициент пропускания растет, при этом кинетические зависимости отличаются для разных молярных долей акцептора в смеси. В смесях с малым содержанием акцептора (менее 0.004) коэффициент пропускания возрастает быстрее, чем в смесях с большим содержанием акцептора. Таким образом, смеси с более высокой молярной долей акцептора обесцвечиваются медленнее, т.е. они более фотостабильны.

На основе полученных экспериментальных данных был рассчитан квантовый выход фотодеградации. Для каждой молярной доли акцептора полученные экспериментальные кинетические зависимости коэффициента пропускания аппроксимировались теоретической зависимостью (9). Аналогичные результаты были получены и для длины волны выжигающего излучения 488 нм.

На рис.4 приведены зависимости квантового выхода фотодеградации γ , рассчитанного из данных рис.3 по формуле (10), как функции молярной доли TNF в пленке при длинах волн излучения накачки 488 и 514 нм. Видно, что квантовый выход деградации МЕН-PPV при добавлении TNF падает по крайней мере на четыре порядка до уровня примерно 2×10^{-8} , определяемого экспериментальной ошибкой. Показанные ошибки измерений обусловлены погрешностью аппроксимации кинетических кривых на рис.3. Разброс экспериментальных данных на рис.4 связан также с трудно контролируруемыми флуктуациями скорости деградации образцов, приготовленных при номинально одинаковых условиях. Поведение кривых на рис.4 позволяет заключить, что квантовый выход фотодеградации совпадает для двух использованных длин волн

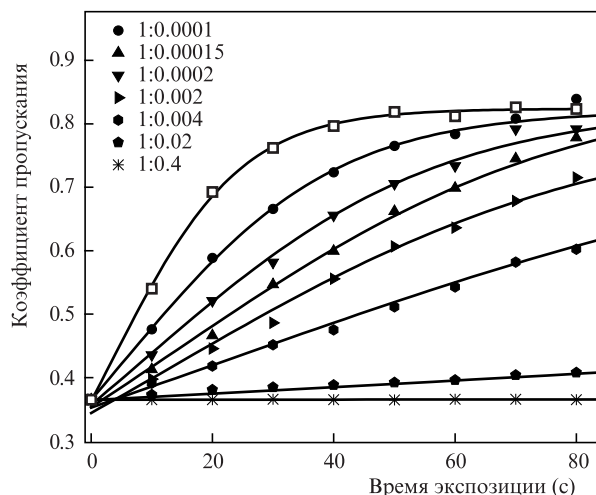


Рис.3. Кинетические зависимости пропускания пленок МЕН-PPV:TNF для различных соотношений компонентов смеси (темные точки) при длине волны выжигающего излучения 514 нм. Линии соответствуют аппроксимации по формуле (9) для следующих параметров: $T_{1\infty} = 0.82$, $T_{10} = 0.37$, $\sigma_0/\sigma_1 = 1.22$. Кривая пропускания пленки МЕН-PPV представлена светлыми точками.

выжигающего излучения накачки в пределах ошибки эксперимента.

5. Обсуждение результатов

Полученная зависимость квантового выхода фотодеградации МЕН-PPV от содержания TNF показывает, что добавление акцептора в смесь приводит к его сильному уменьшению, достигающему четырех порядков. Из полученных результатов следует, что в смеси сопряженный полимер МЕН-PPV может поглотить не менее 10^8 фотонов в условиях естественной атмосферы без заметной фотодеградации.

Нами проведено сравнение полученных зависимостей скоростей фотодеградации пленок МЕН-PPV:TNF с результатами работы [7], где пленки МЕН-PPV:TNF исследовались методом ИК спектроскопии при длине волны выжигающего излучения 532 нм. На рис.5 представлены

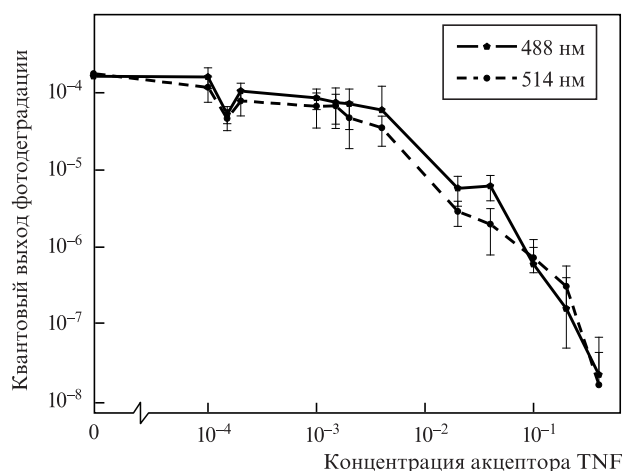


Рис.4. Зависимость квантового выхода фотодеградации от концентрации TNF в пленках МЕН-PPV:TNF для двух длин волн выжигающего излучения. Квантовый выход фотодеградации рассчитывался по формуле (11) для $N_0 = 10^{21}$ см⁻³ и $\alpha_0 = d^{-1}(T_{1\infty}/T_{10})$, где $d = 50$ нм.

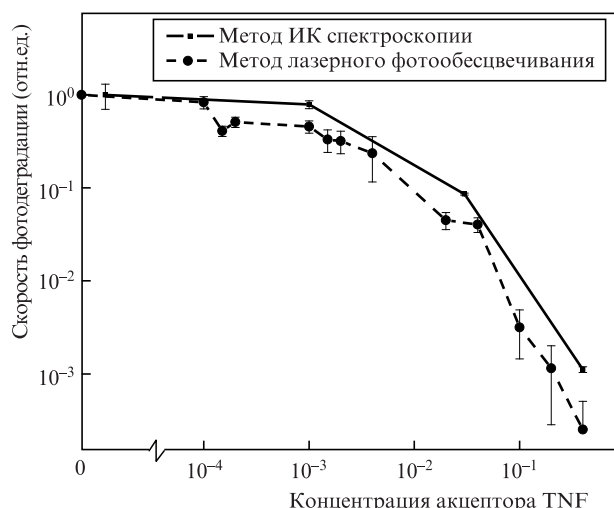


Рис.5. Зависимости скорости фотодеградации пленок МЕН-PPV, полученные методами ИК спектроскопии и лазерного фотообесцвечивания как функции концентрации TNF.

скорости фотодеградации пленок МЕН-PPV:TNF, полученные двумя способами. Отметим, что в измерениях методом ИК спектроскопии использовались существенно более толстые пленки (характерная толщина составляла сотни нанометров), приготовленные методом полива. Отличия в скоростях фотодеградации пленок могут быть также связаны с различием способов их приготовления [12]. Так, более длительное время удаления растворителя в случае поливных пленок, как известно, способствует агрегации акцептора, что в свою очередь может уменьшать локальную концентрацию акцептора, диспергированного в полимерной матрице. Это обстоятельство позволяет объяснить более высокую скорость фотодеградации, полученную с помощью ИК спектроскопии. Тем не менее методы лазерного фотообесцвечивания и ИК спектроскопии дают хорошую корреляцию скоростей фотодеградации для пленок МЕН-PPV:TNF.

Как отмечено во введении, фотодеградацию сопряженного полимера можно связать с тем, что при поглощении кванта света в полимере образуются долгоживущие триплетные состояния [1], с участием которых происходит фотоокисление полимера [5]. Как следует из экспериментальных результатов, скорость фотоокислительной деградации полимера сильно уменьшается при добавлении в полимер акцептора, что можно объяснить уменьшением скорости заселения триплетных состояний полимера. В пользу этого говорит наблюдаемая корреляция скорости фотодеградации с эффективностью тушения фотолуминесценции [13].

Возможным механизмом уменьшения скорости заселения триплетных состояний является формирование быстрого безызлучательного канала релаксации синглетного состояния полимера. На формирование данного канала указывает высокая эффективность тушения фотолу-

минесценции в пленках МЕН-PPV:TNF [14], связанная с образованием комплекса с переносом заряда между полимером и акцептором, на который может эффективно переноситься энергия с синглетного состояния полимера фотовозбуждения за время, много меньшее характерного времени как фотолуминесценции (сотни пикосекунд), так и интеркомбинационной конверсии (~1 нс).

6. Заключение

Разработана феноменологическая модель динамики фотообесцвечивания пленок полупроводниковых полимеров для разных длин волн накачки и зондирования. Исследована кинетика коэффициента пропускания тонких пленок полупроводникового полимера МЕН-PPV, допированного низкомолекулярным акцептором TNF, при лазерном облучении с длинами волн 488 и 514 нм в условиях естественной атмосферы. На основе полученных экспериментальных зависимостей рассчитан квантовый выход фотодеградации, который для смеси МЕН-PPV:TNF = 1:0.4 уменьшается по крайней мере на четыре порядка по сравнению с квантовым выходом для чистого полимера.

Показано, что скорость фотоокислительной деградации совпадает для двух использованных длин волн. Таким образом, разработанный метод позволяет исследовать материалы, сильно отличающиеся по скорости фотодеградации. Полученные результаты указывают на перспективность применения композитных пленок МЕН-PPV:TNF в различных устройствах фотоники.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-02-12170-офи) и Минобрнауки РФ (госконтракт № 11.519.11.6020).

- Cumpston B., Jensen K. *Synth. Met.*, **73**, 195 (1995).
- Ljungqvist N., Hjertberg T. *Macromolecules*, **28**, 5993 (1995).
- Gugumus, F., in *Oxidation and Inhibition in Organic Materials*, **2**, 29 (1990).
- Gibson H., Pochan J. *Macromolecules*, **15**, 242 (1982).
- Ma L.C., Wang X.S., Wang B.J., Chen J.R., Wang J.H., Huang K., Zhang B.W., Cao Y., Han Z.H., Qian S.P., Yao S.D. *Chem. Phys.*, **285**, 85 (2002).
- Neugebauer H., Brabec C., Hummelen J.C., Sariciftci N.S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **61**, 35 (2000).
- Golovnin I.V., Zapunidi S.A., Bakulin A.A., Nechvolodova E.M., Paraschuk D.Yu. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 243311 (2008).
- Rothberg L.J., Yan M., Papadimitrakopoulos F., Galvin M.E., Kwock E.W., Miller T.M. *Synth. Met.*, **80**, 41 (1996).
- Боярский К.К., Воробьев А.Ю., Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. *Оптика и спектроскопия*, **65**, 909 (1988).
- Staring E.G. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **355**, 695 (1997).
- Osterbacka R., Wohlgenannt M., Chinn D., Vardeny Z.V. *Phys. Rev. B*, **60**, 254 (1999).
- Arnautov S.A., Nechvolodova E.M., Bakulin A.A., Elizarov S.G., Khodarev A.N., Martyanov D.S., Paraschuk D.Y. *Synth. Met.*, **147**, 287 (2004).
- Zapunidi S.A., Martyanov D.S., Nechvolodova E.M., Tsikalova M.V., Novikov Yu.N., Paraschuk D.Yu. *J. Pure and Appl. Chem.*, **80**, 2151 (2008).
- Zapunidi S.A., Krylova Y.V., Paraschuk D.Y. *Phys. Rev. B*, **79**, 10 (2009).