

研究简报

残留凝胶对聚辛基芴薄膜光致发光性能的影响

陈曦^{1,2}, 程凤梅¹, 李海东¹, 张吉东^{2*}

(1. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012;

2. 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022)

摘要:用荧光光谱、紫外可见吸收光谱、原子力显微镜表征了在 55℃ 的条件下分别溶解 12min、30min、80min 的聚辛基芴甲苯溶液通过旋涂法制备的薄膜。结果表明用溶解时间较短的条件制备的薄膜内有平均尺寸约为 120nm×80nm 的凝胶团, 这使荧光光谱呈现部分 β 相发光。当溶解时间增长后薄膜完全呈现非晶相发光, 薄膜内部凝胶团消失。而用溶剂熏蒸处理或加热退火处理后薄膜中凝胶团的结构依旧存在, 且含有残留凝胶团的薄膜对应的荧光较弱。这些结果说明溶液中的残留凝胶对薄膜的发光性能有负面的影响。

关键词:聚辛基芴薄膜; 凝胶; 光致发光性能

聚芴这种共轭高分子材料广泛地应用于平板显示^[1,2]、生物或化学传感^[3,4]、非线性光学^[5]及太阳能电池^[6]等许多领域。它具有较高的薄膜发光效率、稳定性好、容易调节颜色(和其他窄带宽的共轭单元共聚)和良好的空穴传输能力等特点^[7]。同时聚芴类材料的另一特点是具有多种相态, 目前典型的聚芴一均聚辛基芴(PFO, 结构式见图 1)已经发现有非晶相、液晶相 N 相和结晶相 β 相、α' 相、α 相^[8~12]。在薄膜中, 用良溶剂(如氯仿、四氢呋喃、甲苯等)溶液旋涂得到的薄膜是非晶相; 非晶相薄膜用溶剂蒸汽熏蒸或用良溶剂/不良溶剂混合溶液浸泡可以生成 β 相; 非晶相薄膜加热退火后可转变为 α 相; 薄膜加热至 160℃ 以上再快速冷却可以形成 N 相。这些在具有不同结晶状态(包括晶相、取向、结晶尺寸、结晶度等)的聚芴薄膜的半导体性质和光电性能也不同。例如, 相对于那些没有经过处理的器件(1.26cdA⁻¹、CIE x+y=0.323)而言, 处理后得到 β 相的器件具有较高的效率 3.85cdA⁻¹, 其蓝光纯度增加到 CIE x+y=0.283, 这些归因于少量的 β 相生成后会导致自掺杂效应, 使得载流子迁移率增加, 发光呈蓝光更纯的 β 相发光^[13]。

然而在实验中常常可以发现用相同样品配置的溶液制备的薄膜的发光性能不同, 有的甚至不仅会有非晶相还会显示出 β 相的特征峰。这些薄膜在进行溶剂熏蒸或退火处理后性能差异也比较大。针对这一现象, 本文研究了溶液溶解条件对薄膜形态结构及光致发光性能的影响。

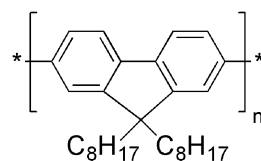


图 1 PFO 的分子结构

Figure 1 The molecular structure of PFO

1 实验

1.1 试剂与仪器

聚辛基芴(Aldrich 公司), 分子结构如图一; 甲苯(分析纯, 北京化工厂)。

TU-1901 双束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); RF-5301 荧光分光光度计(日本岛津公司); SPI3800 原子力显微镜(日本精工公司); KW-4A 型台式匀胶机(中国科学院微电子研

收稿: 2010-9-24; 修回: 2010-11-9;

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(50803065);

作者简介: 陈曦(1986-), 女, 硕士, 主要从事高分子薄膜凝聚态结构的研究;

* 通讯联系人: 张吉东, E-mail: jdzhang@ciac.jl.cn.

究所)。

1.2 实验过程

1.2.1 样品的制备 将 PFO 溶于甲苯中配成 5g/mL 的溶液,在 55℃ 的条件下进行溶解,肉眼观测 12min 后溶液澄清,然后继续保持温度加热,充分溶解时间为 80min,用孔径为 0.45 μ 的滤头过滤后,用旋涂的方法(3000rpm, 30s)制备成厚 50nm 的薄膜,之后进行处理:一是将样品放入盛有甲苯溶液的密闭玻璃容器中,用甲苯的饱和蒸汽熏蒸 30min;二是在氮气的保护下 120℃ 退火 30min。待溶解时间加长后和达到充分溶解时重复以上实验过程。

1.2.2 紫外、荧光分析 紫外-可见吸收光谱的测量范围为 300~500nm,步长为 1nm;荧光光谱的激发波长为 380nm,测量范围为 400~600nm,步长为 1nm。

1.2.3 原子力显微镜(AFM)观察 选用弹力常数为 3N/m 的 TAP300Al 型探针(BuggetSensor 公司),以敲击模式室温大气环境下扫描样品,观测样品表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见吸收光谱和荧光光谱分析

图 2 为不同溶解时间的聚辛基芴溶液铺膜所得到的吸收、荧光光谱对比图,可以发现溶解 12min 的时候,在吸收光谱中聚辛基芴薄膜在 430nm 产生了吸收峰,与文献^[8]报道的 β 相的聚辛基芴的吸收光谱的位置相对应。以 380nm 紫外光激发的荧光光谱的发射峰也在 440nm (0~0band), 466nm (0~1band), 这也与文献报道的 β 相聚辛基芴薄膜的荧光光谱是一致的。除此之外,在 422nm 处也有发射峰,此与文献所述聚辛基芴的非晶相的发射峰的位置相同,这说明薄膜中 β 相含量很少,不能与非晶相间形成完全的能量转移。待溶解时间加长,达到 30min 时,用此时的溶液铺膜观察得到薄膜 440nm 处 β 相发射峰强度从 420 减少到 263, 422nm 处非晶相发射峰强度从 186 增加到 234,这说明 β 相的含量进一步下降。溶解时间足够长(80min)以后,430nm 处的吸收峰消失,紫外可见吸收光谱的吸收峰只 387nm 一处,荧光光谱峰位置在 422nm、457nm 和 479nm 处,与文献所述聚辛基芴的非晶相的峰的位置完全一致,且 422nm 处非晶相荧光强度逐步增加达到了 317,说明制得的样品已全部为聚辛基芴非晶相。

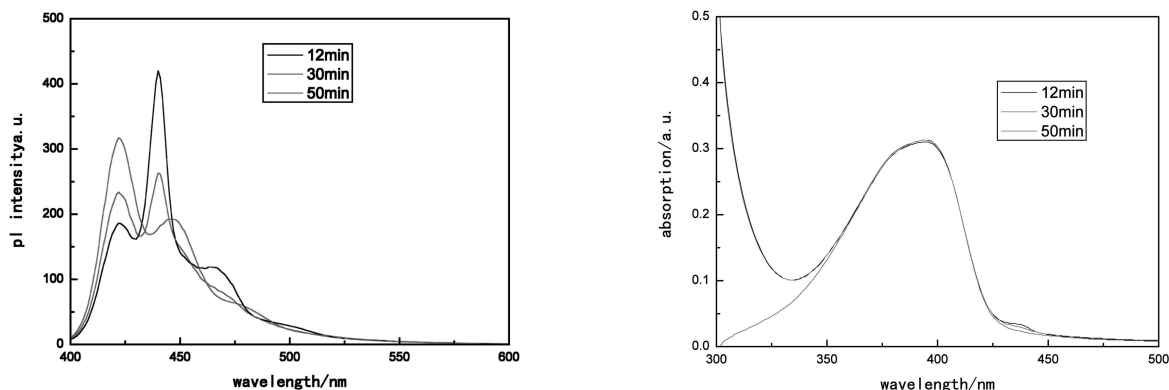


图 2 55℃ 的条件下分别溶解 12min、30min、80min 的溶液铺膜得到的 PFO 薄膜的紫外-可见吸收光谱、荧光光谱图

Figure 2 UV-vis absorption and photoluminescence spectra of the polyoctylfluorene (PFO) film made of toluene solution dissolved for 12min, 30min and 50min respectively under the temperature of 55℃

图 3 是加热处理 30min 后的样品的吸收和荧光光谱图。在吸收光谱图中 385nm 的吸收峰与其 440nm 的吸收带边与文献^[8]报道的 α 相聚辛基芴薄膜的吸收光谱一致,且在图中可以看到随着溶液溶解时间的增长,吸收峰的宽度在逐渐增加。在以 380nm 紫外光激发的荧光光谱中出现了 431nm、455nm 和 485nm³ 处光致发光峰,也与文献^[8]报道的 α 相 PFO 薄膜的荧光光谱一致,且在图中,从溶解时间最长的溶液得到的薄膜到溶解时间最短的溶液得到的薄膜 431nm 处第一个特征峰强度依次由 273 降到 247、227, 455nm 处第二个特征峰强度依次由 139 降到 129、118, 485 nm 处第三个特征峰强度依次由 41 降到

38、35,可以看出各个特征峰的荧光光谱强度都随着溶解时间的增长而增加。

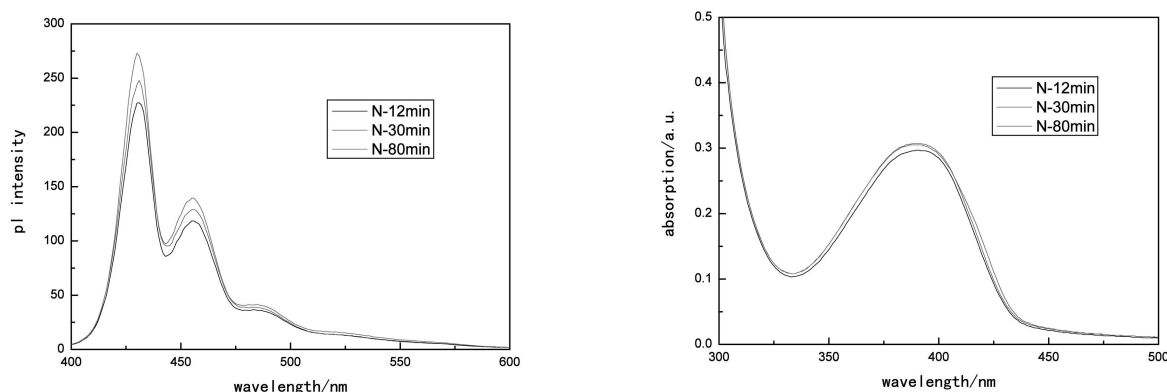


图3 不同溶解时间(12min、30min、80min)下的溶液所铺的薄膜在氮气保护下 120℃退火处理得到的 α 相薄膜的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱图

Figure 3 UV-vis absorption and photoluminescence spectra of the α phase polyoctylfluorene (PFO) film obtained by annealing the thin film made of toluene solution which be dissolved for 12min, 30min and 50min respectively at 120℃ under nitrogen protection

将这三种溶液状态下得到的薄膜同时放入甲苯中熏蒸 30min, 图4为熏蒸处理溶解不同时间的溶液得到的薄膜的紫外-可见吸收光谱和荧光对比图, 从图中可以看到在紫外光谱图中三个时间段的薄膜经熏蒸后均在 432nm 处出现了吸收峰, 强度也是随着时间的增加而增强, 这与非晶相不同溶解时间的溶液所得到的薄膜的趋势相反。荧光光谱的发射峰也都在 438nm (0~0band), 464nm (0~1band) 和 495nm (0~2band) 处, β 相均增加。在 438nm、464 nm 和 495 nm 处, 溶解 80min 的溶液得到的薄膜经熏蒸处理后荧光光谱强度最高, 分别为 602、225、55, 溶解 30min 的溶液得到的薄膜经熏蒸处理后荧光光谱强度分别为 494、186、47, 溶解 12min 的溶液得到的薄膜经熏蒸处理后荧光光谱强度分别为 454、168、45, 后两种情况的三处峰的强度均小于第一个溶解时间最长的溶液得到的薄膜的峰强度, 且此三种情况中前者增加的幅度大于后两者, 这说明经过相同的熏蒸时间溶解时间长的溶液所铺的膜的荧光强度更高。

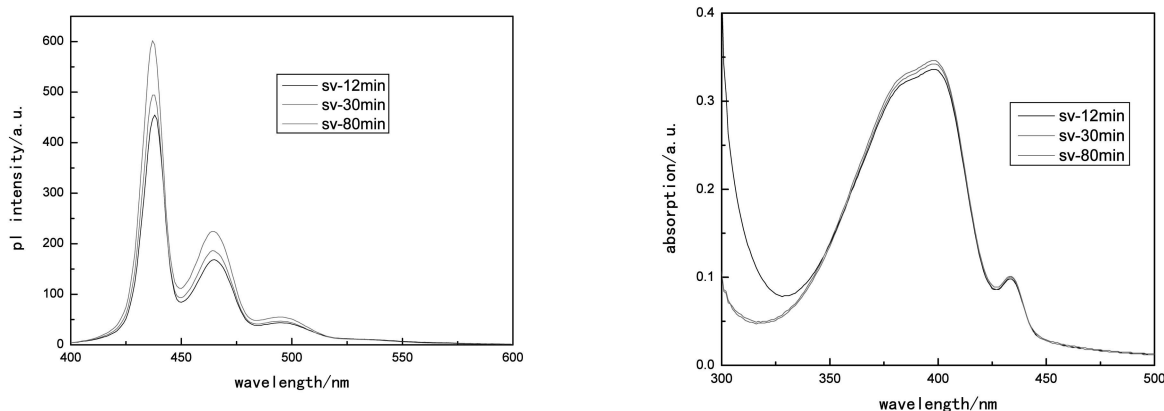


图4 不同溶解时间(12min、30min、80min)下的溶液所铺薄膜经熏蒸处理处理得到的 β 相薄膜的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱图

Figure 4 UV-vis absorption and photoluminescence spectra of the β phase polyoctylfluorene (PFO) film obtained by solvent vapor treatment of thin film made of toluene solution which be dissolved for 12min, 30min and 50min respectively

以上结果说明, 溶解时间对聚芴的溶解起到了一个至关重要的作用, 随着时间的增长, 440nm 处的 β 相特征峰的强度随着溶解时间的增加而减弱最后消失, 422nm 非晶相特征峰的强度随着溶解时间的增加。加热退火处理和溶剂熏蒸处理之后各个特征峰的荧光光谱强度都随着溶解时间的增长而增加。

2.2 原子力显微镜形貌分析

为了弄清楚溶解时间对薄膜荧光性能的影响,进一步对这三种情况的原始薄膜和 α 相、 β 相薄膜进行分析,结果分别如图 5、图 6、图 7 所示。在非晶相薄膜的原子力图中发现溶解时间较短的溶液制备的薄膜中有团状结构[见图 5(a)],其平均尺寸约为 $120\text{nm} \times 80\text{nm}$ 。随着溶解时间的增长,这种团状物逐渐变长,但是变窄,平均尺寸变为约 $140\text{nm} \times 40\text{nm}$,同时有很多尺寸很小的团状物出现,尺寸约为 $30\text{nm} \times 40\text{nm}$ 。当溶解到 80min 时,全部变为尺寸约为 $30\text{nm} \times 40\text{nm}$ 的团状物。因为这些团状物尺寸只有几十到几百纳米,所以整个溶液用肉眼观察是透明的,而且这个尺寸小于一般实验室使用过滤头的尺寸,所以致使了很多实验中忽略了聚芴是否完全溶解,造成了制备出的聚芴薄膜发光性能不稳定的现象。

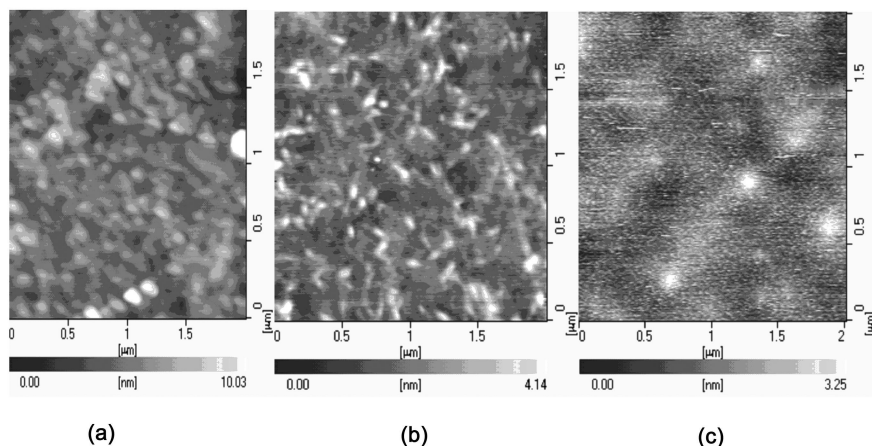


图 5 不同溶解时间(12min、30min、80min)下的溶液所铺薄膜得到的非晶薄膜的原子力显微镜高度图

(a)12min(b)30min(c)80min

Figure 5 AFM images of the pristine polyoctylfluorene (PFO) film made of toluene solution which be dissolved for 12min, 30min and 50min respectively

(a)12min(b)30min(c)80min

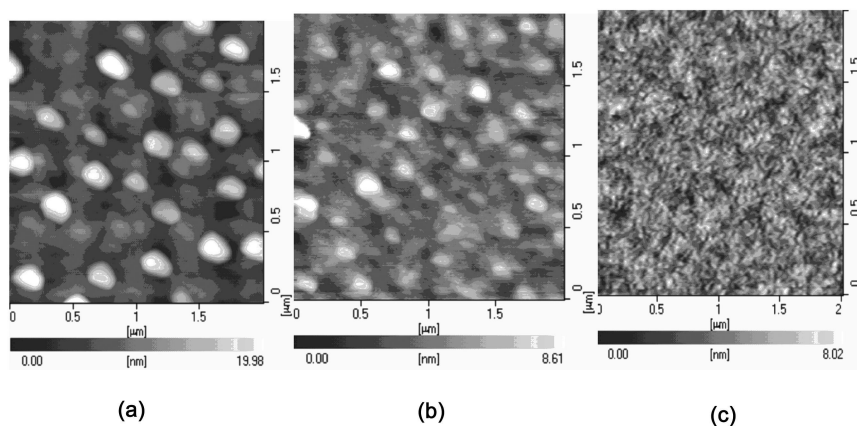


图 6 不同溶解时间(12min、30min、80min)下的溶液所铺薄膜退火后得到的 α 相薄膜的原子力显微镜高度图

(a)12min(b)30min(c)80min

Figure 6 AFM images of the α phase polyoctylfluorene (PFO) film obtained by thermo annealing thin film made of toluene solution which be dissolved for 12min(a), 30min(b) and 80min(c) respectively

在图 6 α 相薄膜的原子力图中,可以看到团状物经过退火处理后长大,溶解 12min 的溶液所铺的薄膜

在加热以后团状物的平均尺寸变为 $230\text{nm} \times 170\text{nm}$, 图 6(b) 中的平均尺寸也大于图 5(b) 中的, 约为 $120\text{nm} \times 100\text{nm}$, 溶解 80min 后得到条状的分布均匀的原子力图, 平均尺寸约为 $110\text{nm} \times 40\text{nm}$ 。图 7 为不同溶解时间的溶液得到的 β 相薄膜的原子力对比图, 可以明显地看到, 随着溶解时间的加长平均尺寸由 $140\text{nm} \times 50\text{nm}$ 到 $130\text{nm} \times 30\text{nm}$, 当溶解时间足够长以后平均尺寸变为约 $30\text{nm} \times 30\text{nm}$ 。

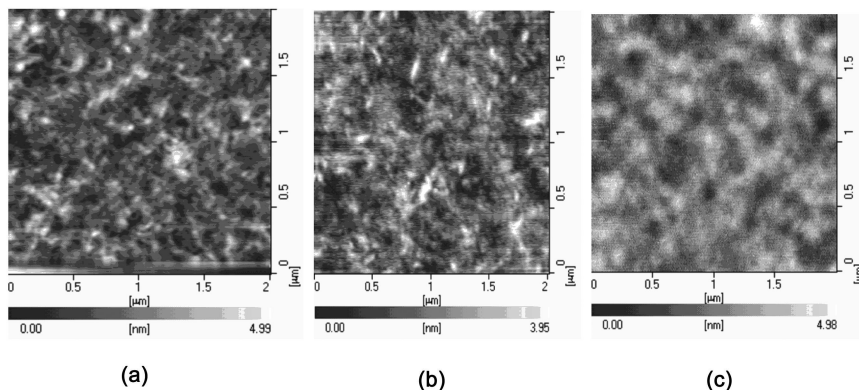


图 7 不同溶解时间(12min、30min、80min)下的溶液所铺薄膜经溶剂熏蒸得到的 β 相薄膜的原子力显微镜高度图

(a)12min(b)30min(c)80min

Figure 7 AFM images of the β phase polyoctylfluorene (PFO) film obtained by solvent vapor treatment thin film made of toluene solution which be dissolved for 12min(a), 30min(b) and 80min(c) respectively

根据紫外-可见吸收光谱和荧光光谱的结果, 这种大的团状物的存在使得薄膜的荧光光谱呈现部分 β 相发光, 这说明这些物质内有 β 相聚芳存在。一般我们使用的样品最后都是通过沉降法分离出来的, 为 β 相, 所以这些大的团状物应该是尚未完全溶解, 或者可以称为保留有凝胶结构的聚集体。当溶解时间增加时, 这种凝胶结构逐渐打开, 聚集体逐渐变小, 所以制备的薄膜中 β 相聚芳的含量进一步下降。当溶解时间很长时, 聚集体完全消失, 薄膜中没有 β 相聚芳。在这种聚集体内的分子链没有机会充分溶解形成单分子链, 再在旋膜过程中重新排列, 加上由于沉降过程比较快会使聚集体内聚芳分子链排列比较无序, 所以可以推断出含有聚集体的薄膜中分子链排列更无序, 缺陷更多。在进一步的加热或熏蒸处理后, 这种无序结构依然存在, 导致荧光淬灭几率更大, 所以对应的 α 相或 β 相的薄膜的荧光发射峰强度随溶解时间的减小而下降。

3 结论

本文研究了溶解时间对相应溶液制备的薄膜的光致发光性能的影响, 结果表明较短的溶解时间对应的刚旋涂的以及溶剂熏蒸处理的或加热处理的薄膜的光致发光性能较差。用原子力显微镜对薄膜进行表面形貌分析后发现这是因为较短的溶解时间对应的溶液内有残留凝胶存在, 会导致薄膜内存在凝胶团结构, 而且这种结构在薄膜熏蒸处理或加热处理后仍然存在, 这种凝胶团中的聚芳分子链排列更无序, 导致产生了更多的缺陷, 致使薄膜的光致发光淬灭几率增加。

参考文献:

- [1] Pei Q B, Yang Y. J Am Chem Soc, 1996, 118(31), 7416~7417.
- [2] Kreyenschmidt M, Klaerner G, Fuhrer T, Ashenurst J, Karg S, Chen W D, Lee V Y, Scott J C, Miller R D. Macromolecules, 1998, 31(4), 1099~1103.
- [3] Gaylord B S, Heeger A J, Bazan G C. J Am Chem Soc, 2003, 125(4), 896~900.
- [4] Liu B, Bazan G C. Chemistry of Materials, 2004, 16(23), 4467~4476.
- [5] Belfield K D, Hagan D J, Van Stryland E W, Schafer K J, Negres R A. Org Lett, 1999, 1(10), 1575~1578.

- [6] Zhang F L, Perzon E, Wang X J, Mammo W, Andersson M R, Inganäs O. *Adv Funct Mater*, 2005, 15(5), 745~750.
- [7] He Y, Gong S, Hattori R, Kanicki J. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(16), 2265~2267.
- [8] Chen S H, Su A C, Su C H, Chen S A. *Macromolecules*, 2005, 38(2), 379~385.
- [9] Chen S H, Chou H L, Su A C, Chen S A. *Macromolecules*, 2004, 37(18), 6833~6838.
- [10] Grell M, Bradley D D C, Ungar G, Hill J, Whitehead K S. *Macromolecules*, 1999, 32(18), 5810~5817.
- [11] Zhou J J, Li J, Fu Y Q, Bo Z S, Li L, Chan C M. *Polymer*, 2007, 48(9), 2503~2507.
- [12] Kawana S, Durrell M, Lu J, Macdonald J E, Grell M, Bradley D D C, Jukes P C, Jones R A L, Bennett S L. *Polymer*, 2002, 43(6), 1907~1913.
- [13] Lu H H, Liu C Y, Chang C H, Chen S H. *Adv Mater*, 2007, 19, 2574~2579.

Effect of Residual Gel on Photoluminescence of Polyoctylfluorene Thin Film

CHEN Xi^{1,2}, CHENG Feng-mei¹, LI Hai-dong¹, ZHANG Ji-dong^{2*}

(1. *School of Chemical Engineer, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;*

2. *State Key Lab of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute
of Applied Chemistry, Changchun 130022, China)*

Abstract: This paper characterized the spin coating thin film made of polyoctylfluorene (PFO) toluene solution which be dissolved for 12min, 30min and 50min respectively under the 55°C by photoluminescence spectra, UV-Visible spectra and atomic force microscope. The results indicate that the PFO thin film made of solution dissolving for shorter time contains large gel particles with average size of 120nm×80nm, which lead to partly β phase photoluminescence. When dissolving time become longer, large particles disappear and the photoluminescence spectra was totally of amorphous phase. After solvent vapor treatment or thermo annealing the residual gel particle structure still remain, which decrease photoluminescence. These results indicate that the residual gel in the solution has negative effects on luminous property of film.

Key words: Polyoctylfluorene thin film; Gel; Photoluminescence