

聚合物 MO-PPV 薄膜光致发光特性研究

杨 慧 顾培夫 叶 辉 杨立功

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要 研究了新型 PPV 衍生物聚对(2-甲氧基-5-辛氧基)苯撑乙烯, (Poly[(2-methoxy, 5-octoxy)1,4-phenylenevinylene], MO-PPV) 在薄膜态下的光致发光特性. 对不同浓度 MO-PPV 的氯仿溶液制备的薄膜样品, 在室温下测量了其荧光光谱, 观察到 MO-PPV 在长波有一个“肩”型特征的发射峰. 在对其采用曲线拟合的基础上, 进一步对薄膜样品的带隙下激发谱和选择激发荧光光谱进行了分析, 从实验上论证了长波段的发射峰来自于激发态 S_1 到基态 S_0 的振转跃迁, 排除了薄膜聚集体和激基缔合物发光的可能性. 并基于不同浓度样品中 Frank-Condon 因子的强度变化, 对各发射峰强度的变化进行了分析.

关键词 MO-PPV; 光致发光; 聚集; 激基缔合物

中图分类号 TN383.1 **文献标识码**

0 引言

自从 1977 年发现掺杂 polyacetylene 的导电特性以来^[1], 人们在共轭聚合物的合成及应用方面都取得了巨大的进步. 共轭聚合物具有金属和半导体的电学和光学性质, 制造成本低, 工艺简单, 因此有望成为现在广泛使用的无机半导体的理想替代材料. 目前已出现了许多用共轭聚合物材料构成的有机半导体薄膜器件^[2], 如有机发光二极管^[3,4]、有机激光器^[5]和有机晶体管^[6]等.

光电子器件中应用的聚合物往往为薄膜态, 这一方面是因为器件尺寸微型化的要求, 同时也是因为具有薄膜尺寸的聚合物可以在利用其传输特性的同时尽可能降低工作电压, 以及利用量子光学中的微腔效应, 这些对进一步提高器件性能以及器件实用化都非常重要. 对于光学微器件而言, 经常要求薄膜光学厚度在四分之一波长到一个波长范围内. 考虑到一般聚合物(如 PPV)及其衍生物的折射率范围在 1.7~1.9 范围内^[7,8], 其最强发光波长在 590 nm 附近, 要满足光学增强效应, 实际厚度必须控制在 200 nm 以下. 而且由于势必要提高制备薄膜的溶液浓度, 从而使最后薄膜的发光效率尽可能地高, 所以需要进一步研究在固定厚度的情况下聚合物薄膜随浓度变化的发光特性.

聚对(2-甲氧基-5-辛氧基)苯撑乙烯(Poly[(2-methoxy, 5-octoxy)1,4-phenylenevinylene], MO-PPV)^[9]是一种非常有应用前景的 PPV 衍生物. 本文通过从不同浓度的 MO-PPV 的氯仿溶液中制备薄膜样品, 在保持样品厚度相同的情况下, 对其进

A

行多项光谱实验. 基于实验结果, 分析了其发光谱特性.

1 实验

MO-PPV 的分子式如图 1, 可由通用的合成方法得到^[10].

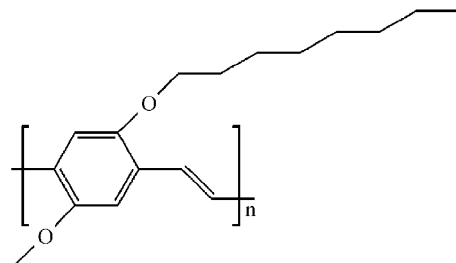


图 1 聚对(2-甲氧基-5-辛氧基)苯撑乙烯(MO-PPV)的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of (Poly[(2-methoxy, 5-octoxy)1,4-phenylenevinylene], MO-PPV)

为了制备 MO-PPV 薄膜, 预先把 MO-PPV 溶解在氯仿中, 然后将溶液滴在事先用丙酮、酒精和去离子水清洁过的融石英基片上旋涂成膜. 根据溶液的浓度, 转速范围在 500 rpm 到 3000 rpm 之间, 旋涂时间在 10 s 到 30 s 之间, 以控制最后薄膜的厚度^[11]. 然后将薄膜样品置于真空条件下 10 h, 未作任何加热处理, 使溶剂充分挥发. 表 1 为实验中所用的 MO-PPV 样品, 厚度均由 Veeco 公司的“Dektak Profiler”测得. 紫外-一可见光吸收谱由“Shimadzu”公司的“UV-3101PC UV-VIS-NIR Spectro-Photometer”测得, 荧光谱由“Hitachi”公司的“Fluorescence Spectro-Photometer”测得. 在对 MO-PPV 薄膜的吸收谱和发光谱的拟合过程中, 选用了高斯函数作为基本分解函数. 对于多峰谱线, 可以用多个高斯函数联加的形式作为拟合函数. 对

表 1 试验中所用的 MO-PPV 样品

Sample (symbol)	Concentration /(mg · L) ⁻¹	Physical Thickness /nm
MO-PPV (S ₁)	500	114 ± 2.7
MO-PPV (S ₂)	1000	120 ± 2.8
MO-PPV (S ₃)	1500	119 ± 3.2
MO-PPV (S ₄)	2000	116 ± 3.1
MO-PPV (S ₅)	2500	114 ± 2.8
MO-PPV (S ₆)	3000	118 ± 2.2

于每个高斯函数需要拟合的参量包括峰值波长 λ_i , 函数幅度 a_i , 以及方差 σ_i^2 . 所以用函数表示发光谱或吸收谱就是

$$F(a_1, \lambda_1, \sigma_1^2, \dots, \sigma_N^2) = \sum_{i=1}^N a_i \cdot \exp \left[-\frac{(x - \lambda_i)^2}{2\sigma_i^2} \right] \quad (1)$$

这种分析方法可以较准确地确定出最基本的振转能级, 但有时会因为薄膜中存在聚集现象或发光谱中出现激基缔合物的发光峰而受到干扰, 难以确定峰值物理来源的可靠性. 所以此时拟合的结果还必须靠其他实验结果加以验证.

2 实验结果及讨论

2.1 荧光光谱分析

样品的光致荧光(PL)谱如图 2(a), 其中激发波长为 490 nm. 除了在 585 nm 附近有一个主发射

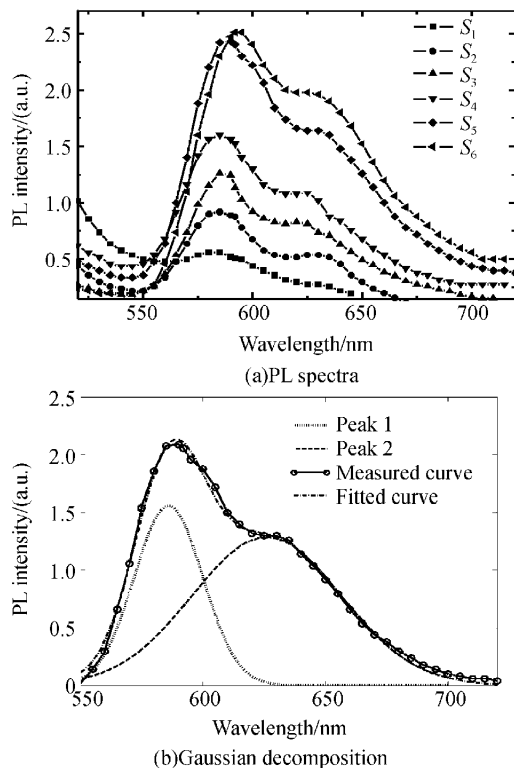


图 2 不同浓度薄膜样品的 PL 谱和 PL 谱高斯分解示例
Fig. 2 PL spectra of six thin film samples prepared from the solutions with different MO-PPV concentrations and Gaussian decomposition of the PL spectrum

峰外, 另外还有一个“肩”型特征的发射峰出现在 640 nm 附近, 而且发射尾带一直延伸到长波方向. 为了辨别清楚发射谱的详细特征, 按照上面的曲线拟合方法对发射谱进行了高斯函数拟合. 图 2(b) 为样品荧光谱的分解示例. 可以看到, 发射谱中包含的两个发射峰分别位于 585 nm 和 635 nm. 特别注意的是第二个峰的位置在相对较宽的波长范围内变动. 在考虑到拟合误差的情况下, 这可能是由两方面原因引起的: 一是由于当浓度增加时整个发射谱宽度大大加宽; 二是由于薄膜中复杂的链间相互作用. 第一个发射峰反映的是最低激发态的跃迁, 而第二个发光峰应当是来自于激发态 S₁ 的最低振转子能级 $\nu=0$ (本文中振转子能级用符号 ν 标识) 到基态 S₀ 的子能级 $\nu=1$ 的跃迁.

2.2 荧光激发谱和选择激发荧光光谱分析

为了进一步确认第二个发射峰的来源, 测试了样品的荧光激发谱. 荧光激发谱选择在 588 nm 波长处接收, 因为此处的荧光最强.

从图 3 中可以看到, 样品 S₂ 和 S₃ 在接收波长处有相同的变化趋势. 图中同时给出了这两个样品在同一波长范围内的吸收谱, 并将荧光激发(PLE)谱和吸收(Abs)谱均归一化进行比较. 归一化的目的是消除光谱幅值上的差异. 图 3 中画出同一样品的归一化的紫外-可见光吸收谱作为参考, 根据对这两类谱线的比较, 发现两者存在的差别有: 1) 不同于溶液样品中的结果^[12,13], 在蓝光波段 PLE 谱相对于吸收谱有所增强; 2) PLE 的最大值相对于吸收谱的最大值有所红移. 但这些差别并不大, 考虑到样品的差别和测量误差, 很难进行进一步的讨论. 所以又另外在长波段进行激发, 测量了带隙以下的 PLE 谱. 实验的目的就是希望看到, 如果样品中存在聚集等现象, 当用小于带隙宽度能量的光激发后, 在 PLE 谱上应该可以辨别出激发带边缘的红移, 甚至是有新的发射峰的出现. 测量中使用 650 nm 作为激发波长, 测量结果如图 4. 图中显示长波段激发

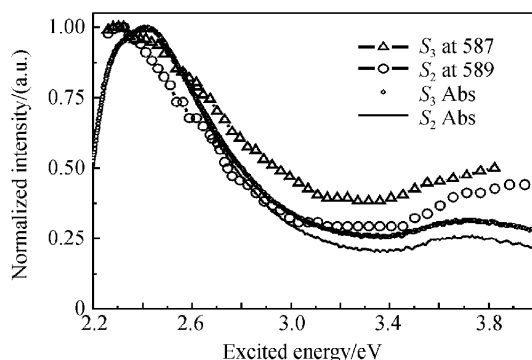


图 3 S₃ 的荧光激发谱和 S₂ 的荧光激发谱
Fig. 3 PLE spectra of S₃ and S₂

带边缘从样品 S_2 的 2.15 eV 移到了样品 S_3 的 2.13 eV. 重复实验表明这点微小差别来自于测量误差和样品制备,微小的红移不能提供有力的证据证明在薄膜中形成了聚集体或激基缔合物. 同时又对样品 S_2 、 S_4 、 S_5 和 S_6 进行了选择激发荧光光谱测量,如图 5. 激发波长为 490 nm 和 550 nm. 从测量结果比较来看,尽管激发波长改变,第二个发射峰几乎保持不变. 如果该发射峰来自激基缔合物发光,不同激发波长会导致激子有不同的迁徙率^[14],直接影响其扩散到相邻分子链间某个更便于共享激发能位置的可能性. 如果该发射峰来自于薄膜中的聚集体发光,那么当用不同的激发波长时该峰的位置也会发生移动,因为相差较大的激发波长所对应的聚集体的吸收截面积有显著不同,这点和链内发光不同^[14]. 所以,可以确认第二个较宽的发射峰并不是由于激基缔合物或聚集体的发光,而是来自于电子激发态能级 S_1 的最低振转子能级 $\nu=0$ 到电子基态能级 S_0

的振转子能级 $\nu=1$ 的跃迁. 对照用 420 nm 激发的厚膜的荧光谱^[15],发射带更宽,而且没有明显特性. 在厚膜状态下,发射谱中也包含有 630 nm 附近的发光峰,但在厚膜下的该发射峰来自于链间形成的激基缔合物发光.

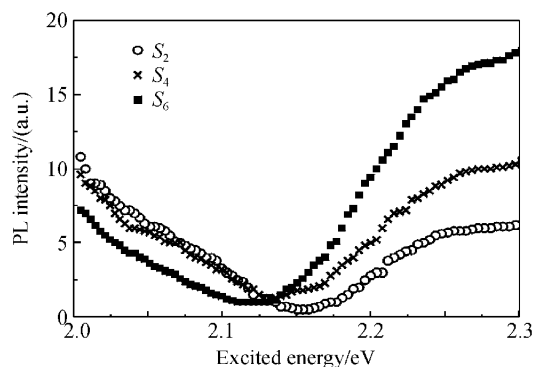


图 4 MO-PPV 薄膜样品 S_2 、 S_4 和 S_6 的能隙以下激发谱
Fig. 4 Below-gap PLE spectra of different samples S_2 , S_4 and S_6

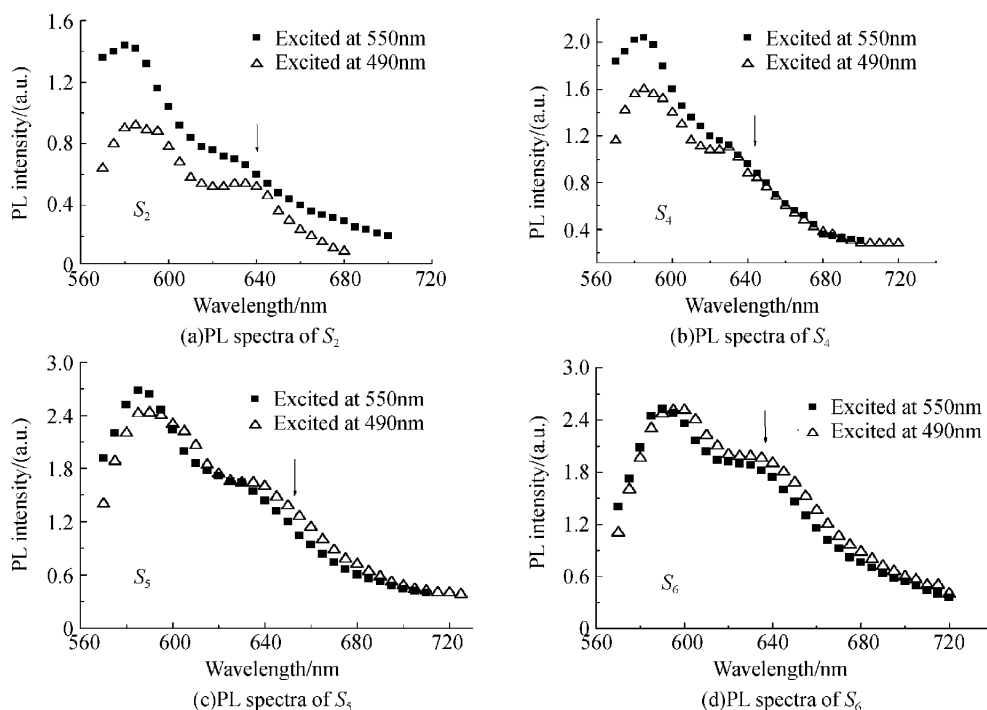


图 5 MO-PPV 薄膜样品的选择激发荧光谱
Fig. 5 PL spectra of MO-PPV thin film samples

另外还可以看到,当激发光能量为 2.26 eV(对应 550 nm 波长)时,580 nm 处发射峰最强,而 640 nm 附近的发射峰很弱;当激发光能为 2.54 eV(对应 490 nm 波长)时,640 nm 附近的峰值强度明显上升,而 580 nm 处的峰值强度下降. 对制备薄膜样品所用的溶液进行荧光谱测试并未发现浓度淬灭现象,因此这里可以排除浓度的影响.

有机分子中电子跃迁强度依赖于基态和激发态间原子核振动波函数的重叠程度,即 Frank-Condon 因子. 结合图 6,当 550 nm 激发时,激发光能量刚

刚等于从基态最低振转子能级 $\nu=0$ 跃迁到激发态最低振转子能级 $\nu=0$ 所需的能量,这时大部分激子聚集在最低激发态 S_1 能级 $\nu=0$ 上,当辐射跃迁回基态时,由于此时基态和激发态的最低振转子能级之间的波函数重叠最大,所以几乎所有激子跃迁回到基态 $\nu=0$ 能级上,少量激子会跃迁到基态 $\nu=1$ 能级上. 而用 490 nm 激发时,激发光能量足够让 MO-PPV 薄膜中位于 501 nm 附近的第二吸收峰产生吸收跃迁,对应基态 S_0 的 $\nu=0$ 能级到激发态 S_1 的子能级 $\nu=1$ 的跃迁当大部分激子迅速驰豫到激

发态 S_1 的振转子能级 $\nu=0$ 上后准备重新跃迁回基态,此时除了基态 S_0 的 $\nu=0$ 能级和激发态 S_1 的 $\nu=0$ 能级之间的原子核振动波函数有较大重叠外,基态 S_0 的 $\nu=1$ 能级和激发态 S_1 的 $\nu=0$ 能级的波函数也有较大重叠,所以 640 nm 处的发射峰强度增大. 尽管由于激发的激子数目有所增加,但在 640 nm 附近跃迁的激子数增加得更快,所以原来 580 nm 处的发射峰强度减弱. 样品 S_6 在不同激发波长下荧光谱变化不大,这可能是因为样品 S_6 的浓度最高,激发光能量增加时,更多的激子弥补了由于激子在第二发光带跃迁时造成的对 580 nm 第一发光带的影响.

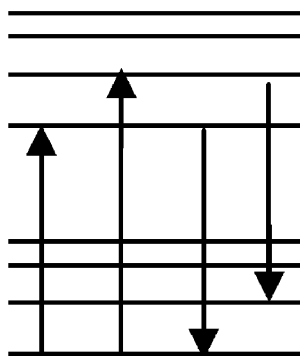


图 6 MO-PPV 荧光过程示意图

Fig. 6 Photoluminescent process of MO-PPV

3 结论

文中详细研究了 MO-PPV 薄膜的光致发光特性,观察到 MO-PPV 在长波有一个“肩”型特征的发射峰. 在对其采用曲线拟合的基础上,进一步对薄膜样品的带隙下激发谱和选择激发荧光谱进行了分析,从实验上论证了长波段的发射峰来自于激发态 S_1 到基态 S_0 的振转跃迁. 这对解释光致发光机理和分析发光特性是非常有益的.

参考文献

- 1 Ciang C K, Fincher C R, Park Y W, *et al.* Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys Rev Lett*, 1977, **39**(17):1098~1101
- 2 姜永睿,胡雄伟,杨沁清,等. 溶胶-凝胶法制备光波导薄膜及性质的研究. 光子学报,2004, **33**(9):1140~1143
Jiang Y R, Hu X W, Yang Q Q, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(9):1140~1143
- 3 李传南,肖步文,候晶莹,等. 利用 LiF/Al 作为电极的有机电致发光器件. 光子学报,2001, **30**(1):86~89

- Li C N, Xiao B W, Hou J Y, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2001, **30**(1):86~89
- 4 马凤英,张春玉,刘星元,等. 有机微腔红光发射器件. 光子学报,2004, **33**(7):835~837
Ma F Y, Zhang C Y, Liu X Y, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(7):835~837
- 5 McGehee M D, Heeger A J. Semiconducting (Conjugated) polymers as materials for solid-state lasers. *Adv Mat*, 2000, **12**(22):1655~1668
- 6 Garnier F, Hajlaoui R. All-polymer field-effect transistor realized by printing techniques. *Science*, 1994, **265**:1684~1686
- 7 Heeger A J, Diaz-Garcia M A. Semiconducting polymers as materials for photonic devices. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1998, **3**(1):16~22
- 8 Yua G, Heeger A J. Semiconducting polymers as materials for device applications. In *Physics of Semiconductors*. Edited by M. Schreiffner and R. Zimmermann. World Scientific, New York, 1996. 35~42
- 9 Dridi C, Blel N, Chaieb A, *et al.* The effect of synthesis procedure on physical properties of poly (p-phenylene vinylene) derivatives. *Eur Polym J*, 2001, **37**(4):683~690
- 10 Ram M K, Sarkar N. Fabrication and characterization of poly [(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy) phenylene vinylene)] (MEH-PPV) Langmuir - Schaefer films and their application as photoelectrochemical cells. *Synth Met*, 2001, **122**(2):369~378
- 11 Flack W, Soong D. A mathematical model for spin coating polymer resists. *J Appl Phys*, 1984, **56**(4):1199~1206
- 12 Davenas J, Chouik M. Influence of the molecular structure on the optical absorption and emission of PPV derivatives. *Synth Met*, 2003, **139**(3):617~620
- 13 Davenas J, Besbes S, Ben O H, *et al.* Charge transfer processes in polymer light-emitting diodes. *Mater Sci Eng C*, 2002, **21**(1-2):259~264
- 14 Nguyen T, Doan Q V, Schwartz B J. Conjugated polymer aggregates in solution: Control of interchain interactions. *J Chem Phys*, 1999, **110**(8):4068~4078
- 15 Lemmer U, Heun S. Aggregate fluorescence in conjugated polymers. *Chem Phys Lett*, 1995, **240**(4):373~378

Research on Photoluminescence Properties of Poly[(2-methoxy,5-octoxy)1,4-phenylenevinylene] Thin Films

Yang Hui, Gu Peifu, Ye Hui, Yang Ligong

State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentations, Zhejiang University, Hangzhou 310027

Received date:2006-02-08

Abstract Photoluminescence properties are studied in Poly [(2-methoxy, 5-octoxy) 1, 4-phenylenevinylene] (MO-PPV) thin film, which are prepared from MO-PPV chloroform solutions of different concentrations. Photoluminescence, excitation photoluminescence and selective excitation photoluminescence measurements at room temperature have been performed. A long wavelength emission component near 630 nm has been observed and identified through the results of experiment associated with the curve fitting method. The analysis results show this long wavelength emission peak should be attributed not to the emission from aggregators or excimers in films but to the vibronic transition from S_1 excited state to S_0 ground state. The variation of the emission peaks in thin film samples of different concentrations would be another proof to this conclusion and be explained by means of the integral strength of the Frank-Condon factor.

Keywords MO-PPV; Photoluminescence; Aggregative; Exciplex



Yang Hui was born in April of 1979, Sichuan Province. She received her B. S. degree in Photoelectron Technology from Chinese Institute of Metrology in 2001. Now she is working for M. S. degree in Optical Engineering in Zhejiang University. Her primary area of research is organic electroluminescent devices.