

14,03

Наблюдение краевой фотолюминесценции органического полупроводника — полианилина

© М.Е. Компан¹, И.Ю. Сапурина², М.А. Шишов³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kompan@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 декабря 2012 г.)

Впервые наблюдалась краевая люминесценция органического полупроводника — полианилина. Положения полос в спектре люминесценции соответствуют известным полосам в спектре поглощения. По экспериментальным данным оценена ширина запрещенной зоны полимера. Сделаны предположения относительно природы процессов рекомбинации.

1. Введение

С открытием органических высокомолекулярных полупроводников (электропроводящих полимеров) органические материалы нашли качественно новые применения в устройствах электроники и фотоники. Однако процессы электронного транспорта и электронного возбуждения в этих материалах часто не являются прямыми аналогами процессов в классических полупроводниках. Достижение их адекватного понимания требует серьезных исследований.

Представитель класса электропроводящих полимеров — полианилин (ПАНИ) — имеет регулярную структуру цепей, где чередуются бензольные кольца и азотсодержащие группы и реализуется чередование одиночных и двойных связей (так называемое полисопряжение) (рис. 1). Носителями заряда в полимере являются положительные поляроны — электронные дырки [1]. Поляроны образуются в результате удаления электронов с атома азота полимерной цепи (окисление азота). Зарядовая компенсация (стабилизация) дырок происходит за счет координационно связанных анионов кислот. В зависимости от степени окисления азота и наличия в твердом теле полимера стабилизирующих кислот свойства ПАНИ меняются. В отсутствие носителей заряда ПАНИ — диэлектрик с электропроводностью 10^{-8} – 10^{-10} S/cm. Эта форма ПАНИ прозрачна в видимой области и поглощает свет за счет $\pi\pi^*$ -переходов в бензольных кольцах в области ближнего УФ. При окислении половины атомов азота реализуется наиболее термодинамически стабильное состояние полимера (эмералдин), имеющее помимо $\pi\pi^*$ -переходов полосу поглощения поляронов в области с длинами волн более 600 nm. Электропроводность эмералдиновой формы может достигать 10^2 S/cm. При этом полоса поглощения полярона преобразуется в широкую зону и сдвигается в ближнюю инфракрасную область. В то же время изъятие кислот из матрицы эмералдина ведет к нарушению системы сопряжения ПАНИ за счет

сильного воздействия дестабилизированных поляронов на структуру цепи (вывод ее из плоскости). Это сопровождается локализацией носителей заряда: смещением полосы поглощения поляронов в область от 600 до 700 nm и снижением электропроводности эмералдина на 8–10 порядков. „Переокисление“ ПАНИ в результате окисления более 50% азота ведет к дестабилизации системы сопряжения даже в условиях компенсации поляронов кислотой. Это сопровождается смещением полосы поглощения поляронов в высокочастотную область и снижением электропроводности. Все описанные процессы окисления-восстановления полимера и взаимодействия его с кислотами могут осуществляться достаточно быстро и являются обратимыми.

Помимо структуры полимерных цепей и их строения большое влияние на свойства ПАНИ оказывает надмолекулярная организация полимера в твердом теле, которая, так же как и структура цепи, зависит от способа получения полимера [2]. ПАНИ может быть получен в виде одномерных, плоских или сферических частиц с различной организацией полимерных цепей и плотностью их упаковки. Это также вносит особенности в свойства макроскопического образца. Изложенное выше демонстрирует, что данный полимер представляет собой сложный и многообразный материал [3].

В целом, в виду сложности объекта общий уровень понимания свойств материала явно недостаточен. В частности, имеется мало данных по такому фундамен-

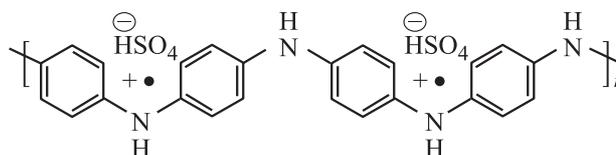


Рис. 1. Полианилин в электропроводящей форме эмералдина, допированного серной кислотой.

тальному явлению, как фотолюминесценция, которая служит источником детальной и хорошо интерпретируемой информации при исследовании традиционных полупроводниковых материалов.

Настоящая работа посвящена исследованию фотолюминесценции электропроводящей эмералдиновой формы полианилина.

2. Люминесценция полианилина: анализ опубликованных работ

Полианилин не относят к группе материалов для оптоэлектронных применений, таких, например, как полипарафениленвинилен, политиофен и их производные [4]. Возможно, поэтому имеется лишь несколько работ, в которых упоминается люминесценция полианилина и родственных ему проводящих полимерных материалов.

Например, в работе [5] исследовалась фотолюминесценция образцов полипиррола. Спектр обнаруженной люминесценции представлял суперпозицию широкой асимметричной полосы с максимумом около 450 nm и перекрывающейся с ней узкой полосы с максимумом около 430 nm. Для возбуждения в работе использовался свет с длиной волны 380 nm. Далее обсуждается, что, по нашим представлениям, при таком возбуждении эксперимент не может выявить собственную люминесценцию материала.

В [6] исследована люминесценция образцов полианилина при изменении степени окисления в условиях электрохимического эксперимента. Коротковолновая полоса с максимумом 384 nm была зафиксирована у непроводящей лейкоэмералдиновой формы в растворе N-метил-пирилодона. В работе не указывается температура образца, но по опубликованным деталям можно предположить, что образец находился при комнатной температуре. Слабая люминесценция с аналогичным спектром наблюдалась и у проводящей фазы полианилина, полученной из лейкоэмералдина окислением. Авторы предположили, что источником этой люминесценции являются остаточные области лейкоэмералдина.

В [7] при исследовании люминесценции пленок полианилина та же группа авторов для возбуждения использовала несколько длин волн в диапазоне 310–420 nm. Тем не менее авторам не удалось обнаружить люминесценцию вблизи коротковолновой полосы поглощения. Была зафиксирована люминесценция в видимой области. Качественно спектр аналогичен тому, что наблюдалось в [5]: суперпозиция узкой и широкой полос, однако сдвинутых примерно на 20 nm в область больших длин волн относительно спектров, наблюдавшихся в [5].

В [8] сравниваются спектры ПАНИ, полученного с использованием персульфата и азотно-кислого серебра, где наночастицы восстановленного серебра интеркалируются в полимерную матрицу. Согласно приведенным спектрам, полианилин с наночастицами демонстрирует

спектр с широкой асимметричной полосой с максимумом 443 nm, в то время как для образца без наночастиц аналогичная полоса в спектре едва различима.

Более детально спектры люминесценции и поглощения различных форм полианилина исследованы в работе [9]. В спектрах поглощения авторы этой работы наблюдали две полосы. Более узкая — в ближней УФ-области, с максимумом для проводящей эмералдиновой формы при 337 nm, более широкая — в зелено-голубой области спектра. Полоса поглощения в области ближнего УФ практически не меняет своего положения при модификации материала, в то время как вторая, более длинноволновая полоса может испытывать смещение до 200 nm при модификации материала. В зарегистрированных в [9] спектрах люминесценции преобладает полоса в зелено-голубой области, в большинстве случаев имеющая сложную форму.

В целом, опубликованные к настоящему времени данные не позволяют сделать достоверных выводов относительно существования люминесценции проводящей эмералдиновой фазы и возможной природы этой люминесценции. В тех случаях, когда все-таки люминесценция полианилина наблюдалась, оставалась вероятность того, что источником ее является непроводящая лейкоэмералдиновая форма. В большинстве случаев, когда исследован эмералдин, наблюдалась широкая полоса в видимой области, что не может быть собственной люминесценцией данного материала, так как в этом случае положение полосы не согласуется со спектрами поглощения; кроме того, положение полосы сильно изменяется при легировании, что также не характерно для краевой люминесценции.

Поэтому основной задачей данного исследования авторы считали наблюдение собственной (краевой) люминесценции полианилина.

3. Образцы и техника эксперимента

Пленки эмералдиновой формы ПАНИ на подложках получены в ходе окислительной полимеризации анилина под действием персульфата аммония в водном растворе серной кислоты. Полимеризация проходила при комнатной температуре. В качестве подложек использовались стандартные покровные стекла для микроскопии. После завершения синтеза стекла с нанесенным на них слоем ПАНИ промывались раствором серной кислоты, затем ацетоном и высушивались на воздухе.

Полученные пленки демонстрировали типичный спектр легированного эмералдина с широкой полосой поглощения поляронов в диапазоне выше 800 nm. Толщина полимерного слоя в серии образцов находилась в диапазоне от 80 до 200 nm. Толщина пленок ПАНИ определялась разработанным ранее оптическим методом [10] — по известной оптической плотности на фиксированной длине волны (400 nm).

Удельная электропроводность пленки, измеренная четырехточечным методом, составляла 10 S/cm, что также

свидетельствовало о том, что ПАНИ получен в эмералдиновой форме. По данным сканирующей электронной микроскопии, полученные пленки имели типичную для ПАНИ гранулярную структуру и состояли из частиц сферической формы (рис. 2). Таким образом, перед исследованием люминесценции слой полимера был достаточно полно охарактеризован. Не вызвало сомнения, что слой полимера на носителе представляет собой электропроводящую эмералдиновую форму ПАНИ.

Для возбуждения люминесценции был выбран азотный лазер, энергия кванта которого (3.7 eV) позволяет резонансно возбуждать в самую коротковолновую из полос поглощения (согласно [9], около 337 nm).

Лазер работал в частотно-импульсном режиме (8 ns, 50 Hz). Излучение лазера использовалось для возбуждения люминесценции после прохождения дополнительного монохроматора. Система регистрации с импульсным синхронным детектированием позволяла различать полосы с быстрым высвечиванием (менее 0.5 μ s) и более медленные.

Опыты проводились при комнатной температуре, а также с образцом, закрепленным на хладопроводе азотного криостата (90-100 K). Спектры регистрировались на спектрометрах МДР-3 и СДЛ-1 с ФЭУ-79 в качестве фотоприемника.

4. Результаты экспериментов

В результате проведенных опытов была обнаружена люминесценция проводящей эмералдиновой формы полианилина. Люминесценция была весьма слабой, и ее удалось зарегистрировать лишь для наиболее толстых пленок (от 150 до 200 nm). По интенсивности люминесценции образцов полианилина лишь на порядок превосходила люминесцентный отклик подложек, которые принято считать не люминесцирующими, однако различие спектров свечения нанесенных пленок и спектров подложек позволяло надежно отделить одно от другого.

При низкой температуре спектры состоят из двух полос: коротковолновой с максимумом 372 nm и более широкой длинноволновой полосы сложной формы с максимумом в области 425 nm (рис. 3). При регистрации свечения с задержкой относительно импульса возбуждения на 2 μ s и более отношение интенсивности полос в зарегистрированных спектрах не изменялось. Данный факт, скорее всего, свидетельствует о том, что время высвечивания обеих полос мало, что, по-видимому, обусловлено малым временем безызлучательной рекомбинации. Это согласуется с малой интенсивностью наблюдавшейся люминесценции.

При комнатной температуре отдельной коротковолновой полосы не наблюдается; на высокоэнергетическом краю полосы люминесценции выделяется плечо, которое, как можно предположить, является следами полосы краевой люминесценции. Положение плеча (384 nm) совпадает с положением полосы, наблюдавшейся при комнатной температуре в работе [6].

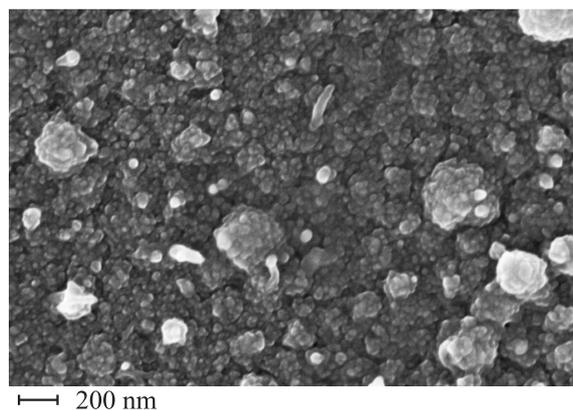


Рис. 2. Электронная сканирующая микроскопия пленки ПАНИ, полимеризованной на стеклянной подложке.

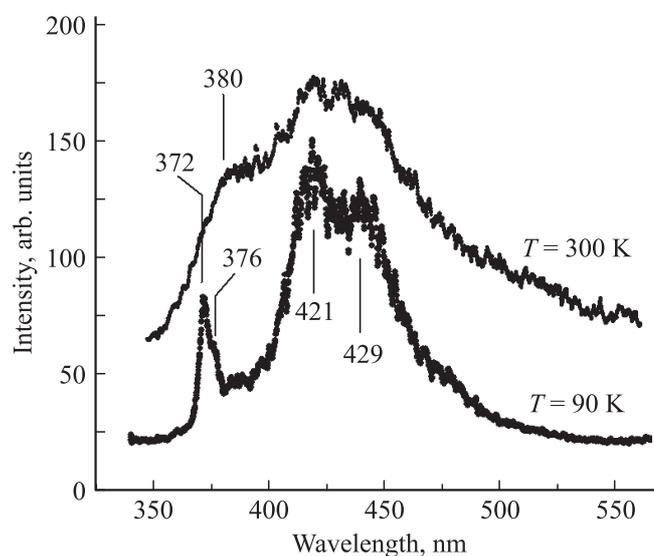


Рис. 3. Спектры люминесценции эмералдиновой формы полимерного полупроводника — полианилина при температуре жидкого азота и комнатной температуре.

Насколько можно судить по спектрам, узкая коротковолновая полоса испытывает сдвиг в длинноволновую сторону при прогреве образца от азотных температур до комнатной, что характерно для краевой люминесценции.

Показанный на рис. 3 спектр получен усреднением спектров нескольких точек образца. Наблюдалось небольшое различие (до 2–3 nm) положений узких полос для различных точек образца.

5. Обсуждение результатов

Прежде всего отметим, что условия и параметры эксперимента, а также характер образцов не оставляют сомнения, что действительно была зарегистрирована люминесценция органического полупроводника — полианилина в эмералдиновой форме. Было использовано возбуждение, резонансное именно для этого материала;

сложный спектр, напоминающий спектры полупроводника, получен только при низких температурах; люминесценция наблюдалась лишь на достаточно толстых образцах, которые обеспечивали необходимый уровень поглощения возбуждения.

Представляют интерес более детальные соображения о природе полос. Возбуждение осуществлялось в относительно узкую полосу поглощения с центром около 337 nm, положение которой не изменяется при модификации материала (согласно [9]). Независимость положения этой полосы поглощения от легирования означает, что это собственная полоса поглощения, отвечающая электронным переходам в основной цепи полимера. Как принято обозначать для органических полупроводников, это должны быть переходы НОМО–LUMO. Соответственно наблюдавшаяся нами полоса — ближайшая в спектре к полосе поглощения — это краевое рекомбинационное излучение. Исходя из такого предположения разница между энергиями квантов поглощенного и излученного света позволяет оценить глубину залегания излучающего уровня (0.35 eV), а положение полосы люминесценции — ширину запрещенной зоны (около 3.36 eV).

Широкая полоса в видимой области лежит в спектре на 0.4–0.5 eV ниже по энергии относительно узкой полосы и должна быть приписана люминесценции локальных центров, уровень которых находится в запрещенной зоне.

Следует отметить, что аналогия с краевой люминесценцией полупроводниковых материалов в нашем случае люминесценции органического материала не столь прямая. Неоднозначность связана с вопросом о степени подвижности фотовозбужденных носителей.

Например, в [7] авторы при анализе люминесценции полианилина используют термин „хромофоры“. Разница в терминологии отражает возможное различие природы процессов. Упомянутый термин используют обычно для тех случаев, когда оптические процессы (поглощение, люминесценция) связаны с локальными центрами в прозрачной матрице. В нашем случае это не так: и возбуждение, и люминесценция связаны с процессами в основной цепи полимера. Однако вопрос о степени подвижности фотовозбужденных носителей в данном материале остается открытым. Сходная проблема обсуждалась нами в работе [11] при интерпретации спектров люминесценции полиэтилена и политетрафторэтилена.

В случае полианилина представляется, что, поскольку материал является проводником, есть больше оснований предполагать подвижность зарядов и соответственно использовать полупроводниковую терминологию. Однако значительная разность энергий полос в спектрах — порядка 0.5 eV — свидетельствует о том, что термин „локальный центр“ более адекватен для описания излучающих состояний, чем принятый у химиков термин „полярон“.

В целом, полученные в работе конкретные экспериментальные результаты расширяют наши представления

об органических полупроводниках независимо от степени строгости интерпретации, возможной в настоящее время.

Список литературы

- [1] T.A. Skotheim, J.R. Reynolds. Handbook of conducting polymers. Conjugated polymers: theory, synthesis, properties and characterization. CRC Press, Boca Raton. (2007).
- [2] М.А. Шишов, В.А. Мошников, И.Ю. Сапурина. ФХС **37**, 1, 147 (2010).
- [3] I.Yu. Sapurina, M.A. Shishov. In: New polymers for special applications / Ed. A. de Souza Gomes. Intech (2012). Ch. 9. P. 251 .
- [4] A. Moliton, R.C. Hoirns. Polym. Int. **53**, 1397 (2004).
- [5] A.J.R. Son, Y. Lee, B. Moon. Synth. Met. **157**, 597, (2007).
- [6] P.S. Antonel, E.M. Andrade, F.V. Molina. Electrochem. Acta **49**, 3687 (2004).
- [7] P.S. Antonel, F.V. Molina, E.M. Andrade. J. Electroanalyt. Chem. **599**, 52 (2007).
- [8] R.P. Singh, A. Tiwari, A.C. Pandey. J. Inorg. Organomet. Polym. **21**, 788 (2011).
- [9] J.Y. Shimano, A.G. MacDiarmid. Synth. Met. **123**, 251 (2001).
- [10] J. Stejskal, I. Sapurina, J. Prokes, J. Zemek. Synth. Met. **105**, 2, 95 (1999).
- [11] М.Е. Компан, И.Г. Аксянов. ФТТ **51**, 5, 1024 (2009).