

УДК 538.958; 54-78; 535.372

Спектральная зависимость фотолюминесценции нанокompозита МЕН-PPV/H₂TRP и её изменения под действием гамма-излучения

© 2019 г. **Н. М. Романов***, **, АСПИРАНТ; **С. Ф. Мусихин***, КАНД. ФИЗ.-МАТЕМ. НАУК;
И. Б. Захарова*, КАНД. ФИЗ.-МАТЕМ. НАУК; **Э. Лахдеранта****, PROF.

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт Петербург

**Lappeenranta University of Technology, Лаппеенранта, Финляндия

E-mail: nikromanov.90@gmail.com

Поступила в редакцию 06.11.2018

DOI:10.17586/1023-5086-2019-86-02-18-22

Рассмотрено формирование нанокompозита МЕН-PPV/H₂TRP, процессы переноса энергии, приводящие к тушению фотолюминесценции полимера, а также влияние гамма-излучения ¹³⁷Cs источника на фотолюминесценцию нанокompозита МЕН-PPV/H₂TRP. Изучены дозовые зависимости интенсивности фотолюминесценции в диапазоне 0,5–12 кГр по H₂O и процессы восстановления фотолюминесценции после облучения. Показана высокая стабильность излучательных свойств нанокompозита по сравнению с чистым полимером.

Ключевые слова: проводящие полимеры, порфирины, нанокompозиты, МЕН-PPV, H₂TRP, фотолюминесценция, гамма-кванты.

Коды OCIS: 300.2530, 160.4236, 160.4890, 160.6000, 160.5470.

1. ВВЕДЕНИЕ

В течение последнего десятилетия большой интерес вызывает структуры сопряженных полимерпорфиринов [1, 2], на основе которых могут быть созданы перспективные приборы органической оптоэлектроники. Проводящий полимер poly[2-methoxy,5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (МЕН-PPV) технологически освоен в промышленном производстве, обладает хорошими электрическими характеристиками и позволяет создавать гибкие электролюминесцентные светоизлучающие устройства и структуры [3], в том числе в составе нанокompозитов [4]. Тетрафенилпорфирин (5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin или H₂TRP) является доступным синтетическим порфирином, растворимым в органических растворителях, с параметрами НОМО-LUMO щели и сродства к электрону, близкими к параметрам полимера МЕН-PPV, что обеспечивает перенос энергии между компонентами, и при этом широко используется как компонент светоизлучающих устройств, датчиков, биосенсоров [5]. Улучшению фотофизических свойств материалов с использованием переноса

энергии и заряда в органических нанокompозитах посвящено большое количество работ [6, 7]. Использование переноса энергии в дополнение к внутренним характеристикам материалов является методом дальнейшего улучшения производительности устройств. В работе [8] показано, что возможно увеличение квантового выхода фотолюминесценции (ФЛ) полимера при образовании молекулярно-диспергированных композитов. При этом происходит перенос энергии в результате поглощения полимером ФЛ более широкозонного компонента. В работе [9] исследовано влияние добавления производных H₂TRP в матрицу проводящего полимера МЕН-PPV на фотолюминесцентные характеристики материала. Авторы работы рассматривают механизмы переноса энергии между компонентами и показывают, что энергетический обмен в нанокompозитных плёнках, состоящих из МЕН-PPV и H₂TRP(СООН), приводит к значительному усилению ФЛ порфиринового компонента. Авторы работы [9] делают вывод, что перенос энергии протекает по эффективному механизму Фёрстера. Характерной чертой данного процесса является

тушение флуоресценции донора и возникновение более длинноволновой флуоресценции акцептора. Безызлучательный перенос энергии происходит от донора, находящегося в возбуждённом состоянии, на акцептор через диполь-дипольное взаимодействие. При этом МЕН-PPV может выступать как донор [10], а порфирин как акцептор [2]. В связи с широким распространением органических материалов в электронике встаёт вопрос об их радиационной стойкости и изменении электрических и оптических характеристик под действием ионизирующего облучения. Для различных полимеров этот вопрос частично изучался [11], однако влияние облучения на светоизлучающие структуры и нанокompозиты практически не исследовалось.

В наших предыдущих работах было рассмотрено влияние облучения гамма [12] и рентгеновскими [13] квантами на тонкие порфирин-фуллереновые плёнки, полученные термическим испарением в вакууме. Было показано, что облучение в целом приводит к уменьшению интенсивности ФЛ и носит пороговый характер как для электронной, так и электронно-колебательной составляющих спектральной зависимости. В работе [14] было показано, что гамма-облучение приводит к немонотонному уменьшению ФЛ полимера МЕН-PPV, что может быть связано с протеканием в нём разнонаправленных конкурирующих процессов, а именно — деструкция полимерных цепей молекул и их сшивка. При этом в полимере происходят существенные структурные изменения. Таким образом, гамма-облучение бинарных нанокompозитов, состоящих из полимера МЕН-PPV с порфирином H_2TRP , может вызвать как улучшение, так и деградацию ФЛ свойств плёнок, повлиять на процессы переноса энергии, но в настоящее время такие зависимости не исследованы. Отсутствуют также публикации по релаксации характеристик материалов после облучения. Выполнение таких исследований и является задачей настоящей работы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокompозитные плёнки были изготовлены методом центрифугирования из раствора компонентов. Раствор представлял из себя смесь растворов в толуоле полимера МЕН-PPV с порфирином в массовом соотношении 1:1. Представлены результаты для плёнок композитов МЕН-PPV/ H_2TRP толщиной порядка 1 мкм на кремниевых подложках. Используемые компоненты представляли стандартные коммерчески доступные материалы производства Sigma Aldrich. Для гамма-облучения использовался облучатель с источником излучения радионуклидом цезия-137. Количество источников, их геометрическое расположение и геометрия камеры позволяет создавать однородный

поток γ -квантов с энергией 661 кэВ. Облучение происходит в камере, находящейся внутри защитного корпуса (саркофага) с мощностью поглощённой дозы по H_2O приблизительно 1,7 Грей/с. Пиковые дозы для композитов составили порядка 12 кГр по воде. Непрерывные спектры ФЛ были получены через час после облучения и по мере релаксации свойств при помощи автоматизированной установки Horiba Jobin Yvon, в состав которой входят монохроматор FHR 640 с дифракционной решёткой 1200 шт/мм, детектор Symphony II 1024×256 Cryogenic Open-Electrode CCD и светофильтр ЖС-12. Возбуждение ФЛ образца проводилось при помощи непрерывного лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 408$ нм, что обеспечивало возбуждение в полосу Соре (В-зону) TRP. Измерения и облучение проводились при комнатной температуре.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1. представлены спектральные зависимости фотолюминесценции сопряжённого полимера МЕН-PPV, тетрафенилпорфирина и нанокompозита МЕН-PPV/TRP. Видно, что при образовании нанокompозита происходит тушение ФЛ полимера и вид спектра за исключением небольшой полосы в области 600 нм (ФЛ МЕН-PPV) соответствует спектральной зависимости ФЛ тетрафенилпорфирина. Положение пиков на длине волны 651 и 717 нм соответствует данным по раствору TRP. Отсутствие красного смещения спектральной составляющей TRP свидетельствует о молекулярном диспергировании компонентов, поскольку при димеризации и агрегировании порфирина наблюдается значительное до 15–20 нм красное смещение линий [12, 15]. Спектр поглощения TRP в области Q-полос перекрывается с широкой полосой люминесценции полимера МЕН-PPV. При исполь-

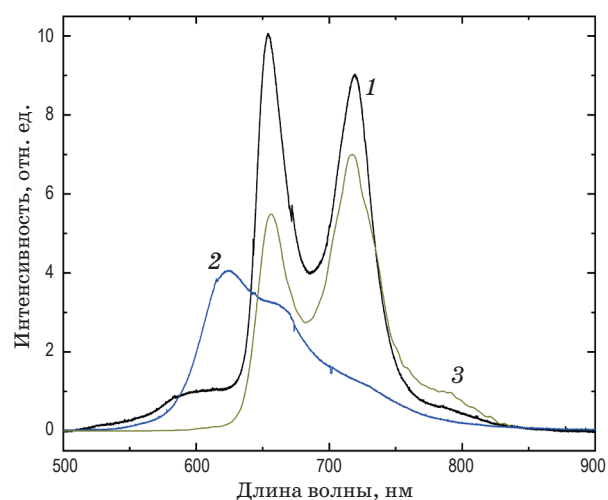


Рис. 1. Фотолюминесценция плёнок нанокompозита МЕН-PPV/ H_2TRP (1) и компонентов МЕН-PPV (2) и H_2TRP (3).

зованных нами соотношениях компонентов композитной плёнки одна молекула ТРР при условии равномерного молекулярного диспергирования приходится примерно на 2–3 звена цепи сопряжённого полимера. Поскольку размер области дelokализации фотовозбуждённого экситона в МЕН-PPV составляет около 14 звеньев после возбуждения [16] и за время порядка 0,1 пс уменьшается до 5–7 звеньев в результате электрон-фононного взаимодействия [17], такой состав обеспечивает эффективное тушение ФЛ. Данные результаты согласуются с работой [9] о резонансной перекачке энергии по механизму Ферстера и соответствуют зонной диаграмме нанокompозита (рис. 2).

Воздействие гамма-квантов на нанокompозитную плёнку для различных доз облучения показано на рис. 3. В целом энергетическое положение пиков ФЛ после облучения не изменилось. Интенсивность остаточной слабой ФЛ нанокompозита в области полосы излучения полимера МЕН-PPV (600 нм) меняется немонотонно от дозы облучения без изменения спектрального положения подобно поведению ФЛ плёнок чистого полимера [14]. Отсутствие смещения этой полосы в коротковолновую область свидетельствует о сохранении средней эффективной длины сопряжения в полимере. Воздействие гамма-излучения на основные пики излучения, связанные с молекулой ТРР, сводится к следующим результатам:

- положение полос электронного (651 нм) и электронно-колебательного (717 нм) переходов стабильны;
- отмечается уменьшение интенсивности излучения для $Q_x(0, 0)$ электронного перехода (наиболее сильное при начальной дозе) и увеличение для $Q_x(0, 1)$ электронно-колебательного перехода;
- после облучения интенсивность излучения электронного перехода практически восстанавливается уже через неделю.

При анализе результатов следует учесть, что электронный переход для ТРР является квазизапрещённым и имеет малую интенсивность. Коле-

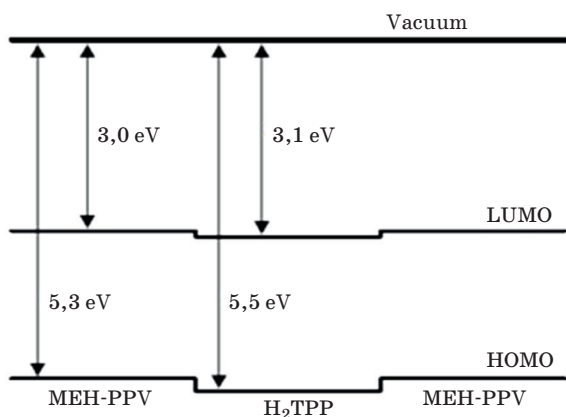


Рис. 2. Зонная диаграмма МЕН-PPV/ H_2 TRP.

бания, нарушая равновесную конфигурацию, возмущают систему и снимают запрет, поэтому эти полосы в спектре ТРР в растворе обычно интенсивнее чисто электронных полос, однако при конденсации твёрдой фазы порфирина на подложку относительная интенсивность полос зависит от типа самоорганизации молекулярного кристалла [18]. Поскольку для самой молекулы порфиринов методами инфракрасной (ИК) спектроскопии была показана высокая стабильность к облучению и отсутствие новых линий в колебательных спектрах при дозах, существенно превышающих использованные нами [19], нетривиальное поведение спектров может быть связано с изменением взаимодействия с окружающей молекулу ТРР полимерными цепями. Возможны разрывы, сшивки, окисление и появление долгоживущих радикалов [20], что требует дальнейшего изучения.

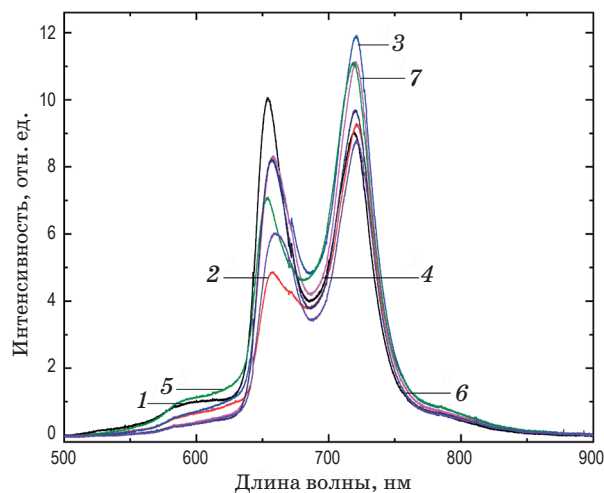


Рис. 3. Спектральные зависимости фотолуминесценции тонких плёнок МЕН-PPV/ H_2 TRP после облучения различными дозами. 1 — 0 кГр, 2 — 0,51 кГр, 3 — 1,02 кГр, 4 — 1,53 кГр, 5 — 3,06 кГр, 6 — 12,2 кГр.

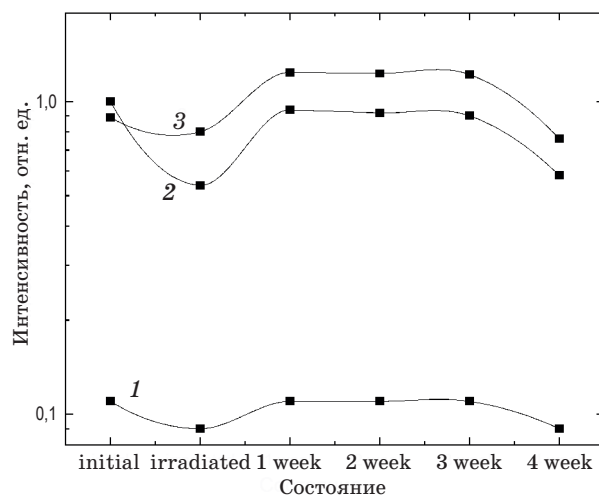


Рис. 4. Изменение максимумов спектральных составляющих ФЛ от времени. 1 — 608 нм, 2 — 652 нм, 3 — 717 нм.

Нами была изучена релаксация ФЛ после проведённого облучения в течение 4 недель. Результаты измерений интенсивности ФЛ для трёх спектральных составляющих (остаточная полоса излучения полимера, электронный и электронно-колебательный переходы ТРР) приведены на рис. 4. Для всех линий, составляющих ФЛ, наблюдается частичное или полное восстановление интенсивности полос излучательных переходов, что свидетельствует о релаксации изменений, внесённых гамма-облучением. Сохраняется увеличение относительной интенсивности электронно-колебательной линии, в процессе релаксации даже превышающее по интенсивности исходные значения. Это может быть связано с восстановлением дефектов (разорванных связей) и релаксацией долгоживущих радикалов, стабилизированных сопряжёнными связями. Такие радикалы обладают сильно делокализованными неспаренными электронами и обычно стерически экранированными реакционными центрами.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы. При формировании композитных плёнок МЕН-PPV/ТРР спектральная зависимость ФЛ определяется процессами переноса энергии возбуждения с молекул полимера на тетрафенилпорфирин по механизму Фёрстера. Облучение гамма-квантами нанокompозита с дозами от 0,5 до 12,2 кГр показало значительно меньшую деградацию ФЛ свойств нанокompозита по сравнению с чистым полимером и отсутствие заметного смещения полос излучения по сравнению с необлучённым образцом, что свидетельствует о стабильности молекулы тетрафенилпорфирина в указанном диапазоне доз. Показано разное воздействие гамма-облучения на интенсивность электронного и электронно-колебательного излучательного перехода. В процессе релаксации после облучения в течение 4 недель интенсивность ФЛ в значительной степени восстанавливается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Xing C., Xu Q., Tang H., Liu L., Wang S. Conjugated polymer/porphyrin complexes for efficient energy transfer and improving light-activated antibacterial activity // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 36. P. 13117–13124.
2. Kumar A., Bhatnagar P.K., Mathur P.C., Tada K., Onoda M. Improved electrical and optical properties of МЕН-PPV light emitting diodes using Ba buffer layer and porphyrin // *Applied Surface Science.* 2006. V. 252. P. 3953–3955.
3. Lee R.-H., Lai H.-H. Enhancing electroluminescence performance of МЕН-PPV based polymer light emitting device via blending with organosoluble polyhedral oligomeric silsesquioxanes // *European Polymer Journal.* 2007. V. 43. P. 715–724.
4. Kwon S.H., Paik S.Y., Soo J.Y. Electroluminescent properties of МЕН-PPV light-emitting diodes fabricated on the flexible substrate // *Synthetic Metals.* 2002. V. 130. P. 55–60.
5. Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Fedichkin F.S., Gusakov P.E. Electrical and optical properties of light-emitting field-effect transistors based on МЕН-PPV polymer composite films with ZnO nanoparticles // *Physics of the solid state.* 2012. V. 54. № 12. P. 2508–2513.
6. Lee J.-I., Kang I.-N., Hwang D.-H., Shim H.-K. Energy transfer in a blend of electroluminescent conjugated polymers // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. P. 1925–1929.
7. Ozel I.O., Ozel T., Demir H.V., Tunce D. Non-radiative resonance energy transfer in bipolymer nanoparticles of fluorescent conjugated polymers // *Opt. Express.* 2010. V. 18. P. 670–684.
8. Nimith K.M., Satyanarayan M.N., Umesh G. Enhancement in fluorescence quantum yield of МЕН-PPV:BT blends for polymer light emitting diode applications // *Optical Materials.* 2018. V. 80. P. 143–148.
9. Mizuno H., Shunsuke N., Kitamura K., Aoki-Matsumoto T., Fujitac A., Fujitac Y., Hiromitsua I. Enhanced photoluminescence by excitation energy transfer in thin films consisting of fluorescent conjugated polymer and porphyrin // *Thin Solid Films.* 2018. V. 653. P. 36–142.
10. Facchetti A. Polymer donor–polymer acceptor (all-polymer) solar cells // *Materials Today.* 2013. V. 16. № 4. P. 123–132.
11. Siddhartha, Aarya S., Dev K., Raghuvanshi S.K., Krishna J.B.M., Wahab M.A. Effect of gamma radiation on the structural and optical properties of Polyethyleneterephthalate (PET) polymer // *Radiation Phys. and Chem.* 2012. V. 81. № 4. P. 458–462.
12. Romanov N.M., Elistratova M.A., Lahderanta E., Zakharova I.B. Degradation of the photoluminescence of ZnTPP and ZnTPP–C₆₀ thin films under gamma-irradiation // *Semiconductors.* 2018. V. 52. № 8. P. 1061–1067.
13. Romanov N.M., Zakharova I.B., Elistratova M.A., Lahderanta E. The structure of ZnTPP, ZnTPP–C₆₀ thin films and X-ray effect on their photoluminescence // *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics.* 2018. V. 11. № 2. P. 26–40.
14. Romanov N.M., Musikhin S.F. Gamma-induced effect on the luminescence of nanocomposites of МЕН-PPV conductive polymer with lead sulphide quantum dots // *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics.* 2018. V. 11. № 2. P. 41–48.

15. Zhang X.-L., Jiang J.-W., Liu Y.-T., Lou S.-T., Gao C.-L., Jin Q.-Y. Identifying the assembly configuration and fluorescence spectra of nanoscale Zinc-Tetraphenylporphyrin aggregates with scanning tunneling microscopy // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. № 22756. P. 1–7.
16. Ruseckas A., Wood P., Samuel I.D.W., Webster G.R., Burn P.L., Sundström V. Ultrafast depolarization of the fluorescence in a conjugated polymer // *Physical Review B*. 2005. V. 72. № 11. P. 115214–115300.
17. Grage M.M.L., Wood P.W., Ruseckas A., Pullerits T., Mitchell W., Burn P.L., Samuel I.D.W., Sundström V. Conformational disorder and energy migration in MEH-PPV with partially broken conjugation // *Journal of Chemistry Physics*. 2003. V. 118. № 16. P. 7644–7650.
18. Elistratova M.A., Zakharova I.B., Romanov N.M., Panevin V.Yu., Kvyatkovskii E.O. Photoluminescence spectra of thin films of ZnTPP–C₆₀ and CuTPP–C₆₀ molecular complexes // *Semiconductors*. V. 50. № 9. P. 1191–1197.
19. El-Nahass M.M., Abd El-Khalek H.M., Nawar A.M. Topological, morphological and optical properties of Gamma irradiated Ni (II) tetraphenyl porphyrin thin films // *Optics Communications*. 2012. V. 285. № 7. P. 1872–1881.
20. Fedman V.I. EPR and IR spectroscopy of free radicals and radical ions produced by radiation in solid systems // *Applications of EPR in Radiation Research* / Ed. by Lund A., Shiotani M. Kluwer: Springer, 2003. P. 151–187.