# КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

## Кинетика фотолюминесценции кристаллических пленок олиготиофен-фениленсилана

А. Ю. Переверзев<sup>1</sup>, А. В. Иовлев<sup>2</sup>, Н. С. Власова<sup>1</sup>, Ю. Н. Лупоносов<sup>3</sup>, А. В. Богданов<sup>4</sup>, В. А. Постников<sup>5</sup>, С. А. Пономаренко<sup>3</sup>, Д. Ю. Паращук<sup>2,a</sup>

<sup>1</sup> Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН. Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., д. 53.

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Международный учебно-

научный лазерный центр; физический факультет, кафедра общей физики и волновых процессов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

<sup>3</sup> Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН. Россия, 117393, Москва, ул. Профсоюзная, д. 70.

<sup>4</sup> Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН. Россия, 420088, Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8.

<sup>5</sup>Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, кафедра физики и физического материаловедения. Украина, 86123, Макеевка, ул. Державина, д. 2.

E-mail: <sup>a</sup>paras@physics.msu.ru

Статья поступила 05.05.2012, подписана в печать 10.05.2012.

Впервые получены поли- и монокристаллические пленки 5,5'-бис(4-триметилсилилфенил-1-ил)-2,2'-битиофена и исследованы их фотолюминесцентные свойства. Монокристаллические пленки проявляют экспоненциальную кинетику фотолюминесценции с характерным временем 0.97 нс. Поликристаллические пленки, показывают более сложную кинетику фотолюминесценции. Обсуждается связь структуры пленок с особенностями кинетики фотолюминесценции.

*Ключевые слова*: органическая электроника, тиофен-фениленовые олигомеры, монокристаллические пленки, фотолюминесценция.

УДК: 548.55, 628.9.037. PACS: 78.47.+p, 78.66.Qn, 68.55.Ac.

## Введение

Прогресс в области органических светоизлучающих устройств (диодов, транзисторов и др.) связан прежде всего с разработкой новых органических полупроводниковых материалов, сочетающих высокие подвижность носителей зарядов и квантовый выход люминесценции. Часто эти требования сложно совместить в одном материале, поскольку сильные межмолекулярные взаимодействия, обеспечивающие транспорт зарядов, обычно сопровождаются существенными эффектами тушения люминесценции. Тем не менее в последнее десятилетие появился новый класс π-сопряженных полупроводниковых материалов — тиофен-фениленовые олигомеры, в пленках которых удается сочетать высокую подвижность зарядов (~1 см<sup>2</sup>/(B·с)) с эффективной электро- и фотолюминесценцией (ФЛ) [1]. Появились сообщения о внутреннем квантовом выходе ФЛ 100% в пленках тиофен-фениленовых олигомеров [2]. Такие материалы могут быть получены в виде тонких монокристаллических пленок и перспективны прежде всего для разработки органических светоизлучающих полевых транзисторов и инжекционных лазеров [3]. В настоящей работе впервые сообщается о получении тонких кристаллических пленок олиготиофен-фениленсилана — 5,5'-бис(4-триметилсилилфенил-1-ил)-2,2'-битиофена — и исследовании их ФЛ свойств. Показано,

что кинетика ФЛ сильно зависит от структуры кристаллической пленки.

#### 1. Образцы и методика эксперимента

Структурная формула изученного олиготиофен-фениленсилана приведена на рис. 1. Его синтезировали из 5,5'-дибром-2,2'-битиофена и 1-триметилсилил-4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-дилксаборолан-2-ил)бензола по реакции металлоорганического синтеза в условиях Сузуки [4]. Введение триметилсилильных (TMC) групп в молекулярную структуру олиготиофен-фенилена способствовало его лучшей растворимости по сравнению с его аналогом без ТМС групп. Известно также, что введение атомов кремния в молекулу сопряженных олигомеров приводит к снижению их уровня низшей свободной молекулярной орбитали, тем самым повышая электронную подвижность пленок [5]. Пленки олиготиофен-фениленсилана получали методом



Рис. 1. Структурная формула изученного олиготиофен-фениленсилана — 5,5'-бис(4-триметилсилилфенил-1-ил)-2,2'-битиофена

медленного удаления растворителя из раствора [6] в хлорбензоле или толуоле. Образцы имели вид пластинок размером около 1 мм и характерную толщину около 10 мкм. Монокристаллическая структура подтверждалась данными наблюдения в поляризационный микроскоп (Motic DMBA-210). Кинетику ФЛ исследовали с помощью флуоресцентного микроскопа МТ200 (Picoquant) методом время-коррелированного счета фотонов. Длина волны лазерного возбуждения 376 нм, частота следования возбуждающих импульсов 20 МГц, характерное время накопления 300 с. Поскольку пленки люминесцируют преимущественно с торцов (см. ниже), излучение возбуждения ФЛ фокусировали в пятно на расстоянии не более нескольких микрон от излучающего торца пленки. Для каждого образца кинетика записывалась в трех различных точках, затем данные усреднялись. Полученные кинетики аппроксимировали суммой трех экспоненциальных функций с амплитудами  $A_i$  и временами  $T_i$  (i = 1, 2, 3).

## 2. Результаты и обсуждение

В зависимости от особенностей приготовления пленки вырастали в виде ограненных монокристаллических пластин (рис. 2, а, б) или поликристаллических образцов (рис. 2, в), содержащих достаточно крупные монокристаллические домены. Кристаллические образцы тиофен-фениленовых олигомеров имеют очень сильную анизотропию оптических свойств [7], поэтому монокристаллические домены легко визуализировать с помощью поляризационного микроскопа. Более того, за счет волноводного эффекта [1] излучение ФЛ преимущественно выходит либо с торцов пластинки, либо из областей дефектов, как хорошо видно на рис. 2, а. Пленки фотолюминесцировали в спектральном диапазоне 450-650 нм и их спектр ФЛ обладал выраженной тонкой структурой. При этом вид спектра ФЛ существенно зависит от геометрии измерений из-за сильной анизотропии излучения ФЛ.

На рис. 3 приведены кинетики ФЛ трех характерных пленок олиготиофен-фениленсилана — монокристаллической и поликристаллических. Видно, что характер кинетических кривых сильно зависит от структуры пленки. Так, монокристаллическая пленка показывает экспоненциальную кинетику с характерным временем 0.97 нс, тогда как кинетику ФЛ поликристаллических пленок нельзя адекватно аппроксимировать ни одной, ни суммой двух экспоненциальных кинетик. Удовлетворительную аппроксимацию экспериментальных кинетик для поликристаллических пленок удалось получить суммой трех экспоненциальных кинетик. В таблице приведены данные аппроксимации для всех трех образцов, усредненные по трем точкам, а на рис. З построены соответствующие кривые для одной из точек каждого образца. Заметим, что для всех трех образцов характерно наличие излучательного состояния со временем распада около 1 нс (см. таблицу). Экспоненциальная кинетика указывает на наличие единственного излучающего состояния всех флуорофоров монокристаллической пленки. Более сложные кинетики поликристаллических образцов разумно приписать дефектам, подключающим дополнительные каналы релаксации фотовозбуждения



Рис. 2. Микрофотографии пленок изученного олиготиофен-фениленсилана. Монокристаллическая пленка при облучении лазерным излучением с длиной волны 405 нм (а), монокристаллическая (б) и поликристаллическая (в) пленки при наблюдении в скрещенных поляризаторах

(см. второй и третий столбцы таблицы), природа которых требует дополнительного изучения.

### Заключение

В работе впервые получены кристаллические пленки 5,5'-бис(4-триметилсилилфенил-1-ил)-2,2'-битиофена и исследованы их фотолюминесцентные свойства. Монокристаллические образцы проявляют экспоненциальную кинетику фотолюминесценции, тогда как пленки, содержащие монокристаллические домены, показывают более сложную кинетику фотолюминесценции. Показано, что структура пленок сильно влияет на кинетику фотолюминесценции.



Рис. 3. Кинетики ФЛ монокристаллической (1) и поликристаллической пленок (2, 3) олиготиофен-фениленсилана. а — Экспериментальные и аппроксимирующие кривые. б — Разности экспериментальных и аппроксимирующих кривых

Результаты аппроксимации экспериментальных данных тремя экспоненциальными кинетиками

Образец	$A_1$	<i>T</i> <sub>1</sub> , нс	$A_2$	<i>T</i> <sub>2</sub> , нс	$A_3$	<i>T</i> <sub>3</sub> , нс
Монокристалл	$1.08\pm0.02$	$0.97\pm0.02$	0	_	0	_
Поликристалл 1	$0.95\pm0.03$	$0.17\pm0.01$	$0.1\ \pm 0.03$	$0.75\pm0.09$	$0.01\pm0.002$	$2.42\pm0.11$
Поликристалл 2	$0.79\pm0.01$	$0.41\pm0.004$	$0.23\pm0.01$	$0.97\pm0.02$	$0.05\pm0.004$	$1.87\pm0.04$

Авторы выражают благодарность профессору А.Г. Витухновскому (ФИАН) за помощь в организации кинетических измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-02-90732-моб\_ст, 12-02-90907моб\_снг\_ст, 12-03-00839-а) и Минобрнауки РФ (госконтракты 16.740.11.0064, 16.516.11.6071 и 11.G34.31.0055).

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета.

#### Список литературы

- 1. Hotta S., Yamao T. // J. Mater. Chem. 2011. 21, N 5. P. 1295.
- Kanazawa S., Uchida A., Ichikawa M. et al. // Japan. J. Appl. Phys. 2008.47, N 12. P. 8961.
- 3. Muccini M. // Nat. Mater. 2006. 5, N 8. P. 605.
- 4. Лупоносов Ю.Н., Расулова Н.Н., Сурин Н.М., Пономаренко С.А. // Неопубликованные данные.
- Ponomarenko S.A., Kirchmeyer S. // Adv. Polym. Sci. 2011.
  235, P. 33.
- Arnautov S.A., Nechvolodova E.M., Bakulin A.A. et al. // Synth. Met. 2004. 147, N 1-3. P. 287.
- Bando K., Kumeta S., Sasaki F., Hotta S. // Japan. J. Appl. Phys. 2011. Part 1. 50. 101603.

## Photoluminescence kinetics of oligothiophene-phenylenesilane crystalline films

A. Yu. Pereverzev<sup>1</sup>, A. V. Iovlev<sup>2</sup>, N. S. Vlasova<sup>1</sup>, Yu. N. Luponosov<sup>3</sup>, A. V. Bogdanov<sup>4</sup>, V. A. Postnikov<sup>5</sup>, S. A. Ponomarenko<sup>3</sup>, D. Yu. Paraschuk<sup>2,a</sup>

<sup>1</sup>P.N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia.

<sup>2</sup>Department of general physics and wave processes, Faculty of Physics; International Laser Center, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

<sup>3</sup>N. S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,

Moscow 117393, Russia. <sup>4</sup> A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Research Centre of Russian Academy of Sciences, Kazan 420088, Russia.

<sup>5</sup> Department of Physics and Material Science, Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeyevka 86123, Ukraine.

E-mail: <sup>a</sup> paras@physics.msu.ru.

Poly- and single crystalline films of 5.5'-bis(4-trimethylsilylbenzene-1-yl)-2.2'-bithiophene have been firstly grown and their photoluminescent properties were studied. Single crystalline films show exponential photoluminescence kinetics with a lifetime of 0.97 ns. Polycrystalline films demonstrate more complex photoluminescence kinetics. Relationship between the film structure and the photoluminescence kinetics is discussed.

Keywords: organic electronics, thiophene-phenylene oligomers, single-crystalline films, photoluminescence. PACS: 78.47.+p, 78.66.Qn, 68.55.Ac. Received 5 May 2012.

English version: Moscow University Physics Bulletin 4(2012).

#### Сведения об авторах

1. Переверзев Александр Юрьевич - студент; e-mail: pereverzev\_ay@mail.ru.

- Власова Наталья Сергеевна мл. науч. сотрудник; e-mail: n.s.vlasova@gmail.com.
  Иовлев Александр Валерьевич студент; тел.: (495) 939-22-28, e-mail: iovlev@physics.msu.ru.
- 4. Лупоносов Юрий Николаевич канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 332-58-77, e-mail: luponosov@ispm.ru.
- 5. Богданов Андрей Владимирович канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: abogdanov@inbox.ru. 6. Постников Валерий Анатольевич канд. хим. наук, доцент; тел.: 38 (062) 311-60-11, e-mail: postva@yandex.ru.
- 7. Пономаренко Сергей Анатольевич докт. хим. наук, член-корр. РАН, зав. лабораторией; тел.: (495) 332-58-79,
- e-mail: ponomarenko@ispm.ru. 8. Паращук Дмитрий Юрьевич — докт. физ. мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-22-28, e-mail: paras@physics.msu.ru.