

# Cu<sup>2+</sup> 对不同相形态中聚 3-己基噻吩 光学性质的影响

朱 俊<sup>1</sup>, 彭瑞祥<sup>1</sup>, 王命泰<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031; 2. 安徽建筑工业学院材料科学与工程系, 合肥 230022)

**摘要** 用紫外-可见吸收光谱和荧光光谱方法研究了 Cu<sup>2+</sup> 分别与稀溶液、分散液和薄膜三种体系中的聚 3-己基噻吩(P3HT)的相互作用. 结果表明, P3HT 的相形态对其相互作用有重要影响. 在四氢呋喃的稀溶液中, P3HT 与 Cu<sup>2+</sup> 的溶剂化程度都很高, 它们之间几乎不存在化学作用; 在分散液中, P3HT 形成聚集的颗粒, Cu<sup>2+</sup> 的加入产生较弱的氧化掺杂, Cu<sup>2+</sup> 部分进入到分散颗粒中; 在 P3HT 的薄膜中, Cu<sup>2+</sup> 使链的共轭长度变短, 引起光吸收蓝移.

**关键词** 聚 3-己基噻吩; 铜离子; 光学性质

**中图分类号** O631.2

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2009)04-0792-04

基于共轭聚合物发展起来的“塑料”电子学<sup>[1]</sup>使这类材料从学术研究扩展到迅速增长的新兴电子行业中. 聚噻吩类物质具有良好的热稳定性、环境稳定性、溶解性、易加工性及高导电性, 是一类重要的共轭聚合物, 广泛应用于晶体管<sup>[2]</sup>、聚合物发光二极管的空穴注入层<sup>[3]</sup>、环境传感器<sup>[4]</sup>和太阳能电池<sup>[5~8]</sup>等. 有序链接聚 3-己基噻吩[Regioregular-Poly(3-hexylthiophenes), rr-P3HTs]能通过  $\pi$ - $\pi$  堆积形成有序三维自组织结构<sup>[9]</sup>, 各方面的性能都得到增强<sup>[10]</sup>, 已经成为应用最广泛的导电高分子之一.

某些金属离子能够与聚噻吩类物质之间发生各种物理及化学作用. 科研人员很早就认识到 FeCl<sub>3</sub> 对 P3HT 的氧化掺杂作用<sup>[11]</sup>, 但氧化性稍弱的 Cu<sup>2+</sup> 与 P3HT 互相作用的研究尚未深入. Gouier 等<sup>[12]</sup>认为, Cu<sup>2+</sup> 能与聚 3-甲基噻吩形成络合复合物从而使聚合物链的刚性及共轭程度增加. Goto 等<sup>[13,14]</sup>通过紫外-可见-近红外吸收光谱的实验结果发现, 在氯仿溶剂或体积比为 1:1 的氯仿/乙腈混合溶剂中, 三氟甲基磺酸铜的加入对 P3HT 都能起氧化掺杂的作用. 另外, McCullough 等<sup>[15]</sup>认为, Pb<sup>2+</sup> 的加入对聚烷基噻吩的主链具有明显的“退共轭”(Deconjugation)效应, 使噻吩环之间的共轭平面发生扭曲, 共轭长度减小. 为进一步研究 Cu<sup>2+</sup> 与 P3HT 之间的物理化学作用, 本文针对不同相形态(溶液、分散液、薄膜)下的 P3HT, 通过光吸收及荧光光谱等方法研究了 Cu<sup>2+</sup> 对 P3HT 光学性质的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及有序链接的聚 3-己基噻吩的制备

无水氯化铜、无水乙醇、四氢呋喃、氯仿、丙酮均为中国医药集团分析纯产品.

采用格氏置换方法<sup>[16]</sup>制备有序链接的聚 3-己基噻吩, 根据核磁共振氢谱上噻吩环上氢原子的位置判断有序链接程度(Regioregularity)大于 95%, 用凝胶渗透色谱(Waters 150-C)测得 P3HT 数均分子量为 11400, 分子量分布  $M_w/M_n$  为 1.05.

### 1.2 实验过程

用石英玻璃作为 P3HT 薄膜的衬基, 分别在丙酮、无水乙醇、超纯水(Millipore 纯水机, 电阻值大于 18.2 M $\Omega$ )中超声 10 min 并于 50 °C 真空烘干.

按一定比例配制 CuCl<sub>2</sub> 和 P3HT 的四氢呋喃溶液, 使 P3HT 浓度为 6.35 mg/mL, 在 KW-4A 旋涂仪

收稿日期: 2008-11-17.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2007CB936602)和国家自然科学基金(批准号: 20474066)资助.

联系人简介: 王命泰, 男, 博士, 研究员, 主要从事光电功能材料的研究. E-mail: mtwang@ipp.ac.cn

上以 1500 r/min 转速旋涂 60 s 成膜. 薄膜置于氧气和水浓度均低于  $1 \text{ mg/m}^3$  的手套箱中避光保存.

紫外-可见吸收光谱在岛津公司的 UV-2550 型紫外-可见光谱仪上进行, 荧光光谱在日立公司的 F7000 型荧光分光光度计上进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Cu}^{2+}$ 与 P3HT 稀溶液的作用

在四氢呋喃溶剂中, P3HT 和  $\text{CuCl}_2$  都是可溶的. 在 P3HT 四氢呋喃溶液、 $\text{CuCl}_2$  四氢呋喃溶液、P3HT 和  $\text{CuCl}_2$  混合物的四氢呋喃溶液的紫外-可见吸收光谱(图略)中, 纯 P3HT 的四氢呋喃溶液在 440 nm 处有一个无精细结构的宽吸收峰, 对应 P3HT 链内的  $\pi-\pi^*$  跃迁<sup>[17]</sup>, 该吸收反映了 P3HT 链在溶剂中的伸展构象. 随着溶剂性质变化或者温度变化, 该吸收峰位置发生移动<sup>[17]</sup>: 在良溶剂或者温度升高时, P3HT 的链构象将更接近于无规线团, 链上的有效共轭长度减小, 吸收峰发生蓝移. 纯  $\text{CuCl}_2$  的四氢呋喃溶液在 293 nm 处有一个吸收峰. P3HT 和  $\text{CuCl}_2$  混合物的四氢呋喃溶液的光吸收为 P3HT 和  $\text{CuCl}_2$  各自光吸收的简单叠加, 说明两者之间没有形成基态复合物.

在 P3HT 四氢呋喃溶液、P3HT 和  $\text{CuCl}_2$  混合物的四氢呋喃溶液的荧光光谱(图略)中, P3HT 的最强荧光发射峰位于 567 nm 处, 对应链内激子辐射回到基态的过程. 加入  $\text{CuCl}_2$  后, P3HT 荧光发射的波长位置和强度都保持不变, 说明 P3HT 的激发态也没有与  $\text{Cu}^{2+}$  形成激发态复合物, 在 P3HT 的激发态与  $\text{Cu}^{2+}$  之间没有电荷或者能量的传递, 所以  $\text{Cu}^{2+}$  的存在对 P3HT 的荧光发射过程不产生影响.

### 2.2 $\text{Cu}^{2+}$ 对 P3HT 分散液光学性质的影响

因为 P3HT 在乙醇中不能真正溶解, 滴加 100  $\mu\text{L}$  的 1 mg/mL P3HT 氯仿溶液到 3 mL 乙醇中形成 P3HT 聚集颗粒的分散液<sup>[18]</sup>. 图 1 给出了分散液中不同  $\text{CuCl}_2$  与 P3HT 质量比的吸收光谱. P3HT 四氢呋喃溶液仅在 440 nm 处有一无精细结构的宽吸收峰, 但分散液的吸收发生红移, 在 515, 550, 600 nm 处分别具有精细结构吸收. 图 1 中分散液的吸收光谱与 P3HT 薄膜的吸收光谱非常相似, 说明 P3HT 在混合溶剂中形成的颗粒其实是有序堆积的聚集体. 研究表明<sup>[19]</sup>, 孤立链上的链内激子模型不再适合解释这种具有精细结构的光吸收谱, Brown 等<sup>[19]</sup>指出, 600 nm 的吸收是与聚合物链  $\pi-\pi$  有序堆积相关的链间吸收. 由图 1 可见, 在 P3HT 分散液中加入  $\text{CuCl}_2$  后, 吸收光谱发生了显著的变化: 在 650 ~ 900 nm 之间产生了光学吸收, 因为纯  $\text{CuCl}_2$  乙醇溶液的吸收光谱上在该波长范围内没有吸收, 所以该范围的光吸收对应 P3HT 链状态的变化. 图 2 给出了  $\text{Cu}^{2+}$  对 P3HT 乙醇分散液荧光的影响. 未添加  $\text{Cu}^{2+}$  时, P3HT 的最强荧光发射峰在 660 nm 处, 这与 P3HT 薄膜的一致, 加入  $\text{CuCl}_2$  后, P3HT 的荧光峰位置发生蓝移, 且强度下降.

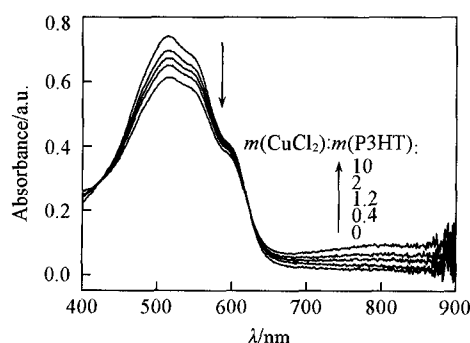


Fig. 1 Optical absorption spectra of P3HT upon addition of  $\text{CuCl}_2$  to the original polymer dispersion in ethanol/chloroform

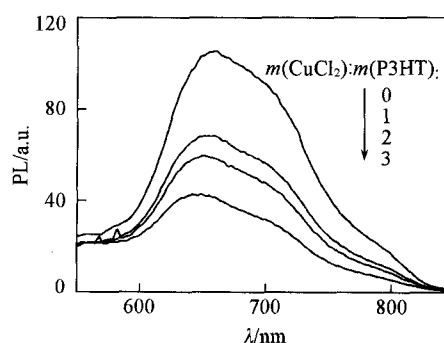


Fig. 2 Photoluminescence spectra of P3HT upon addition of  $\text{CuCl}_2$  to the original polymer dispersion in ethanol

The excitation wavelength is 480 nm.

P3HT 乙醇分散液在加入  $\text{Cu}^{2+}$  后的液紫外-可见吸收光谱变化类似于受到化学氧化掺杂或者电化学掺杂时的光吸收变化, 但不显著. 关于 P3HT 进行化学掺杂或者电化学掺杂时的光吸收变化已有大

量研究<sup>[12-14,20,21]</sup>,但这些研究主要针对 P3HT 薄膜, P3HT 在溶液中的掺杂行为研究不多. Goto 等<sup>[13,14]</sup>通过紫外-可见-近红外吸收光谱发现,在氯仿溶剂或者体积比 1:1 的氯仿/乙腈混合溶剂中,三氟甲基磺酸铜的加入对 P3HT 都能起氧化掺杂作用. Lebedev 等<sup>[20]</sup>利用三氟甲基磺酸银也在甲苯/庚烷作为混合溶剂的聚 3-烷基噻吩溶液中实现了氧化掺杂.

图 1 结果说明,在分散液体系中, P3HT 也受到了  $\text{Cu}^{2+}$  的弱氧化掺杂. 随着高分子链构象变化在价带和导带能级之间形成了新的极化子能级<sup>[20]</sup>,极化子能级的出现不仅导致在比  $\pi-\pi^*$  主吸收波长更长的范围内出现新的光吸收,而且使 P3HT 激发态辐射跃迁的量子产率降低,表现为荧光猝灭(图 2).

由此,在四氢呋喃溶剂中,  $\text{Cu}^{2+}$  与四氢呋喃的氧原子之间存在弱的络合作用<sup>[22]</sup>,降低了  $\text{CuCl}_2$  的氧化还原电势,另外,四氢呋喃是 P3HT 的良溶剂,高分子链的溶剂化程度较高,这两个原因导致在四氢呋喃溶液中加入  $\text{Cu}^{2+}$  对 P3HT 的链构象不产生影响, P3HT 也没有被氧化掺杂,紫外-可见吸收光谱和荧光光谱都不发生变化. 但在 P3HT 的乙醇分散液中,一方面乙醇羟基上氧原子的给电子对能力较弱,另一方面,因为 P3HT 在乙醇中是不溶解的,此时 P3HT 是分散的固相聚集颗粒,它与  $\text{Cu}^{2+}$  之间的作用与溶液状态不一样.  $\text{Cu}^{2+}$  通过扩散运动到 P3HT 固相颗粒表面,部分氧化 P3HT 共轭链形成极化子从而在光吸收的近红外波段产生吸收. 不仅  $\text{Cu}^{2+}$  扩散运动到 P3HT 聚集的颗粒内部受到阻碍,而且  $\text{Cu}^{2+}$  的氧化还原电势也不够高,所以紫外-可见吸收光谱的变化不如文献[12~14,20,21]中的显著.

### 2.3 $\text{Cu}^{2+}$ 对 P3HT 薄膜光吸收的影响

图 3 给出了不同  $\text{Cu}^{2+}$  含量的 P3HT 薄膜的光吸收. 对每条曲线的最大吸收强度进行归一化,可以看出,随着  $\text{Cu}^{2+}$  含量的增加, P3HT 薄膜的光吸收发生蓝移, 600 nm 处的相对吸收强度减弱. 因为 600 nm 的吸收对应 P3HT 的链间作用<sup>[19]</sup>, Spano 等<sup>[23]</sup>指出 P3HT 的链间作用形式为 H 型聚集体并对它的最低激发态进行了理论分析. 根据该模型,可以由光吸收谱上 0-0 跃迁和 0-1 跃迁的强度比值计算出激子带宽  $W$ :

$$\frac{I_a^{0-0}}{I_a^{0-1}} \approx \frac{(1 - 0.24W/\omega_0)^2}{(1 + 0.073W/\omega_0)^2}$$

式中,  $I_a^{0-0}$  和  $I_a^{0-1}$  分别表示 0-0 跃迁和 0-1 跃迁的强度,在图 3 中分别对应 600 和 550 nm 吸收峰强度,  $\omega_0$  是与电子跃迁耦合的振动 ( $\text{C}=\text{C}$  对称伸缩振动) 声子能量 (0.18 eV)<sup>[23]</sup>. 根据上式,激子带宽  $W$  降低将增大 0-0 跃迁和 0-1 跃迁的强度比值. 将计算得到不同  $\text{Cu}^{2+}$  含量的 P3HT 薄膜中的激子带宽列于表 1. 可见随着  $\text{Cu}^{2+}$  含量的增加,激子带宽增大. 因为激子带宽随着共轭长度增加而减小,所以  $\text{Cu}^{2+}$  含量增加导致 P3HT 有效共轭长度降低. 另外,由于激子带宽是链间耦合能  $J$  的 4 倍<sup>[24]</sup>,  $W = 4J$ ,因此表 1 也反映出随着  $\text{Cu}^{2+}$  含量的增加, P3HT 薄膜的链间耦合能升高.

McCullough 等<sup>[15]</sup>的研究发现,  $\text{Pb}^{2+}$  对聚烷氧基取代噻吩链构象具有“退共轭”的影响,本文结果表明,在 P3HT 薄膜中,  $\text{Cu}^{2+}$  的加入对共轭聚合物的主链同样产生了“退共轭”效应.

综上所述,  $\text{Cu}^{2+}$  与共轭高分子 P3HT 的相互作用依赖于 P3HT 的相形态而发生变化. 在四氢呋喃的稀溶液中,由于 P3HT 与  $\text{Cu}^{2+}$  的溶剂化程度都很高,它们之间几乎不存在化学作用,但在乙醇分散液中, P3HT 形成聚集的颗粒,  $\text{Cu}^{2+}$  的加入将引起程度较弱的氧化掺杂,  $\text{Cu}^{2+}$  部分进入到分散颗粒中. 在 P3HT 的薄膜中,  $\text{Cu}^{2+}$  的加入使链的共轭长度变短,引起光吸收蓝移.

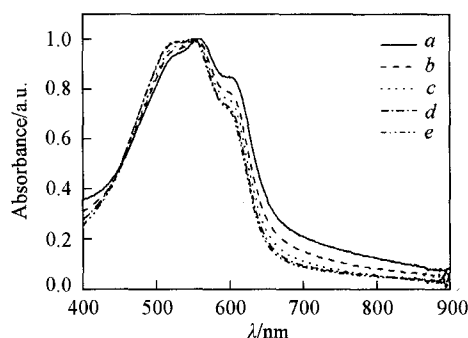


Fig. 3 Optical absorption spectra of pure P3HT film (a) and HT film with different mass fractions of  $\text{CuCl}_2$  0.52% (b), 1.04% (c), 2.06% (d), 3.55% (e), respectively

Table 1 Exciton bandwidth ( $W$ ) of P3HT films of different  $\text{CuCl}_2$  content derived from the absorption spectra in Fig. 3

$w(\text{CuCl}_2)$ (%)	0	0.52	1.04	2.06	3.55
$I_a^{0-0}/I_a^{0-1}$	0.848	0.787	0.755	0.726	0.712
$W/\text{eV}$	0.046	0.067	0.078	0.088	0.093

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Forrest S. R. . Nature[J], 2004, **428**(6986): 911—918
- [ 2 ] Sirringhaus H. , Tessler N. , Friend R. H. . Science[J], 1998, **280**(5370): 1741—1744
- [ 3 ] Andersson M. R. , Thomas O. , Mammo W. , *et al.* . J. Mater. Chem. [J], 1999, **9**(9): 1933—1940
- [ 4 ] McQuade D. T. , Pullen A. E. , Swager T. M. . Chem. Rev. [J], 2000, **100**(7): 2537—2574
- [ 5 ] Li Y. F. , Zou Y. P. . Adv. Mater. [J] 2008, **20**(15): 2952—2958
- [ 6 ] Wang W. L. , Wu H. B. , Yang C. Y. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J], 2008, **90**(18): 183512-1—3
- [ 7 ] Yang X. N. , Loos J. , Veenstra S. C. , *et al.* . Nano. Lett. [J], 2005, **5**(4): 579—583
- [ 8 ] HAO Yan-Zhong(郝彦忠), WANG Wei(王伟). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(3): 514—517
- [ 9 ] McCullough R. D. , Tristram-Nagle S. , Williams S. P. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 1993, **115**(11): 4910—4911
- [ 10 ] Osaka I. , McCullough R. D. . Acc. Chem. Res. [J], 2008, **41**(9): 1202—1214
- [ 11 ] Abdou M. S. A. , Lu X. , Xie Z. W. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 1995, **7**(4): 631—641
- [ 12 ] Gourier D. , Tourillon G. . J. Phys. Chem. [J], 1986, **90**(22): 5561—5565
- [ 13 ] Goto H. , Okamoto Y. , Yashima E. . Chem. Eur. J. [J], 2002, **8**(17): 4027—4036
- [ 14 ] Goto H. , Yashima E. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**(27): 7943—7949
- [ 15 ] McCullough R. D. , Williams S. P. . Chem. Mater. [J], 1995, **7**(11): 2001—2003
- [ 16 ] Loewe R. S. , Khersonsky S. M. , McCullough R. D. . Adv. Mater. [J], 1999, **11**(3): 250—258
- [ 17 ] Skotheim T. A. , Elsenbaumer R. L. , Reynolds J. R. . Handbook of Conducting Polymers, 2nd Ed. [M], New York: Marcell Dekker, 1998: 225—228
- [ 18 ] Yamamoto T. , Komarudin D. , Arai M. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 1998, **120**(9): 2047—2058
- [ 19 ] Brown P. J. , Thomas D. S. , Kohler A. , *et al.* . Phys. Rev. B. [J], 2003, **67**(6): 064203-1—16
- [ 20 ] Lebedev M. Y. , Lauritzen M. V. , Curzon A. E. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 1998, **10**(1): 156—163
- [ 21 ] Singh R. K. , Kumar J. , Singh R. , *et al.* . New J. Phys. [J], 2006, **8**: 112-1—21
- [ 22 ] Yamada K. , Tanaka H. , Yagishita S. , *et al.* . Inorg. Chem. [J], 2006, **45**(11): 4322—4324
- [ 23 ] Cornil J. , Santos D. A. , Crispin X. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 1998, **120**(6): 1289—1299
- [ 24 ] Spano F. C. . J. Chem. Phys. [J], 2005, **122**(23): 234701-1—15

## Effect of $\text{Cu}^{2+}$ on the Optical Properties of Poly(3-hexylthiophene) in Different Phases

ZHU Jun<sup>1</sup>, PENG Rui-Xiang<sup>1</sup>, WANG Ming-Tai<sup>1,2\*</sup>

(1. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Anhui Institute of Architecture & Industry, Hefei 230022, China)

**Abstract** The interactions between  $\text{Cu}^{2+}$  and poly(3-hexylthiophene) (P3HT) in three different phases (dilute solution, dispersive solution and film), were investigated with UV-Vis absorption spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. Our results indicate that the phase state of P3HT has a remarkable influence on the interactions. In the dilute THF solution, there is almost no chemical interaction between  $\text{Cu}^{2+}$  and P3HT due to the high degrees of solvation of both them, while in the dispersive solution, the  $\text{Cu}^{2+}$  partially enters into the dispersive particles and leads to weak oxidative doping of P3HT. In P3HT films, the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  makes the conjugation length of P3HT become shorter and causes a blue-shift in the absorption spectroscopy.

**Keywords** Poly(3-hexylthiophene); Copper ion; Optical property

(Ed.: W, Z)