

Поляризационная спектроскопия тонких пленок полимера F8BT поли(9,9-диоктилфлуорен-альт-бензотиадиазола)

© Т.Э. Зедоми¹, Л.В. Котова^{1,2}, А.М. Смирнов², В.П. Кочерешко¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119991 Москва, Россия

E-mail: tomazedomi@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 мая 2025 г.

В окончательной редакции 22 июня 2025 г.

Принята к публикации 25 июня 2025 г.

Изучались особенности спектров пропускания пленок полимера F8BT поли(9,9-диоктилфлуорен-альт-бензотиадиазола), для которых установлена значительная оптическая анизотропия. Изучено воздействие температурного нагрева и дополнительного облучения на анизотропию оптических свойств. Обнаружено, что УФ облучение приводит к значительному увеличению разности показателей преломления вдоль и поперек оси, лежащей в плоскости образца. Температурное воздействие частично ослабляет это различие. Данное явление может быть объяснено разрушением химических связей в полимерных цепочках поли(9,9-диоктилфлуорен-альт-бензотиадиазола).

Ключевые слова: поли(9,9-диоктилфлуорен-альт-бензотиадиазол), оптическая анизотропия, поляризационная спектроскопия, круговая поляризация.

DOI: 10.61011/FTP.2025.03.61095.8158

1. Введение

Поли(9,9-диоктилфлуорен-альт-бензотиадиазол) (PFBT) представляет собой перспективный электропроводящий полимер [1], который в последние годы привлекает внимание исследователей благодаря своим уникальным оптическим свойствам и потенциальным приложениям в области органической электроники и фотоники [2]. Сложная структура PFBT, состоящая из флуореновых и бензотиадиазольных звеньев, обеспечивает ему выдающиеся характеристики [3,4], такие как высокая фотопроводимость и отличные оптические свойства, что делает его идеальным кандидатом для использования в органических светодиодах (OLED) [5], солнечных элементах [6] и других оптоэлектронных устройствах [7,8].

Одной из ключевых особенностей PFBT является его способность к эффективному поглощению света в видимом диапазоне, что обусловлено наличием бензотиадиазольных групп, способствующих образованию промежуточных энергетических уровней. Эти уровни позволяют полимеру эффективно взаимодействовать с фотонами, что приводит к повышению его флуоресцентных свойств [9]. Важным аспектом является также высокая квантовая эффективность флуоресценции, которая делает PFBT особенно привлекательным для разработки высокоэффективных светодиодов и лазеров на органической основе [10].

Оптические свойства PFBT могут значительно варьироваться в зависимости от условий синтеза и обработки материала [11–13]. Например, изменение температуры, растворителя [14], времени полимеризации и других параметров может существенно влиять на морфологию

и, соответственно, на оптические характеристики полимера [15,16]. Поэтому детальное изучение влияния этих факторов на спектры поглощения и флуоресценции PFBT является необходимым для оптимизации его применения в различных устройствах [17].

В последние годы наблюдается растущий интерес к органическим полимерам как альтернативе традиционным неорганическим материалам в области фотоники и электроники [18]. Органические материалы, такие как PFBT, обладают рядом преимуществ, включая гибкость [19], легкость и возможность работы при низких температурах. Эти характеристики открывают новые горизонты для создания легких и компактных устройств, которые могут быть интегрированы в различные приборы, от дисплеев [20] до солнечных панелей [21,22].

Несмотря на многообещающие свойства PFBT, существует ряд вопросов, касающихся его стабильности и долговечности в условиях эксплуатации. Исследования показывают, что воздействие внешних факторов, таких как свет, температура и химические вещества [23], может сильно сказаться на оптических свойствах полимера. Поэтому важно не только изучать сами оптические характеристики, но и разрабатывать стратегии для повышения устойчивости PFBT к внешним воздействиям.

Изучение оптических свойств PFBT открывает новые горизонты для инновационных приложений в органической электронике и фотонике [24,25]. Понимание механизмов, лежащих в основе его оптического поведения, позволит не только оптимизировать существующие технологии, но и разработать новые устройства, которые могут существенно изменить рынок и улучшить качество жизни [26,27].

В данной статье мы подробно изучали спектры пропускания поляризованного света через поли(9,9-диоктилфлуорен-альт-бензотиадиазола) в зависимости от условий синтеза. Были измерены параметры Стокса прошедшего через образец света. Изучено воздействие на оптические свойства нагрева и дополнительного облучения.

2. Эксперимент

В данной работе были изучены пленки F8BT (поли(9,9-диоктилфлуорен-альт-бензотиадиазола)), нанесенные на стеклянную подложку с прозрачным проводящим слоем ИТО (оксид индия-олова) с помощью двух различных методов: центрифугирования из раствора (spin-coating, SC) и капельного литья (drop-casting, DC). Метод spin-coating заключается в равномерном распределении раствора полимера по поверхности подложки путем ее вращения с высокой скоростью. Этот способ позволяет создавать тонкие пленки с высокой степенью однородности. Схематическое изображение разреза образца, полученного данным методом, представлено на рис. 1, *a*. В методе drop-casting раствор полимера наносится на подложку в виде капли. Полученные пленки, как правило, имеют большую толщину и менее однородную структуру по сравнению с пленками, созданными методом центрифугирования. Схематически разрез таких образцов показан на рис. 1, *b*.

Структурная формула F8BT (рис. 2) включает длинные алкильные цепи, которые обеспечивают хорошую растворимость полимера в органических растворителях. Это свойство играет ключевую роль в возможности формирования тонких пленок методом мокрого нанесения.

Изучение оптических свойств пленок F8BT проводилось по спектрам пропускания поляризованного света. Изучены зависимости спектров пропускания образца, а также влияние термического нагрева и дополнительного облучения. На образец падал линейно поляризованный свет, были измерены спектры пропускания и параметры Стокса света, прошедшего через образец. Измерения проводились с помощью спектрометра с фокусным расстоянием 0.5 м, оснащенного ПЗС-детектором Andor iDus DU401A-BV. Основное внимание уделялось видимой области спектра.

Для изучения влияния дополнительного оптического облучения на характеристики образца использовались лазерные источники света с длинами волн 200, 404, 450, 532 и 680 нм. Измерения позволили выявить, как дополнительное облучение влияет на параметры Стокса, характеризующие изменение поляризации света после прохождения через образец.

На рис. 3, *a* представлено изображение поверхности образца, полученного методом капельного литья DC. Из рисунка видно, что образец не вполне однороден и в разных местах имеет разную толщину. На рис. 3, *b* представлен сигнал пропускания света через этот образец,

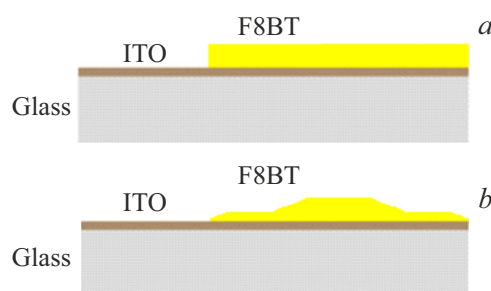


Рис. 1. Структура образцов. Проводящая подложка ИТО покрыта полимерной пленкой F8BT. *a* — образец, полученный методом центрифугирования (SC); *b* — образец, полученный методом капельного литья (DC). Толщина пленок составляет 200–500 мкм.

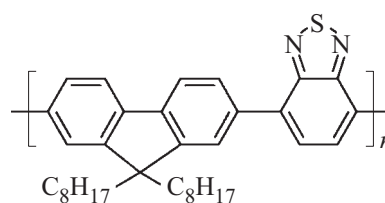


Рис. 2. Химическая формула F8BT поли(9,9-диоктилфлуорен-альт-бензотиадиазола).

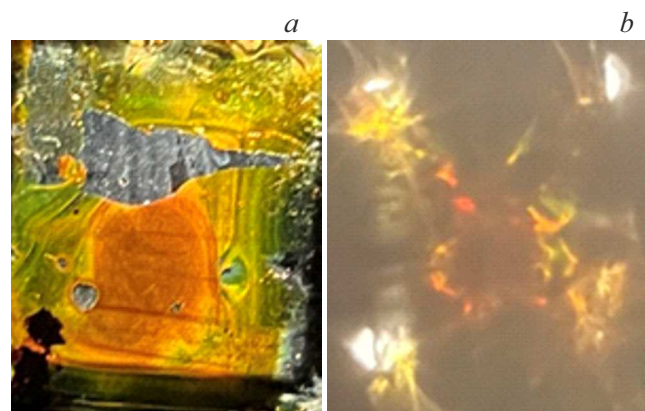


Рис. 3. *a* — изображение поверхности образца DC. *b* — сигнал пропускания света через образец, помещенный между скрещенными относительно друг друга поляризаторами.

помещенный в скрещенные поляризаторы. Наличие пропускания света через образец в этих условиях указывает на наличие значительной оптической анизотропии.

На рис. 4 представлен спектр пропускания пленок F8BT. Положение края поглощения на этом спектре практически совпадает с эффективной шириной запрещенной зоны материала, которая определяется разницей между энергиями низшей незаполненной молекулярной орбитали (LUMO) и высшей занятой молекулярной орбитали (HOMO). Значения, указанные в литературе: HOMO = −5.9 эВ, LUMO = −3.3 эВ [3]. Спектры про-

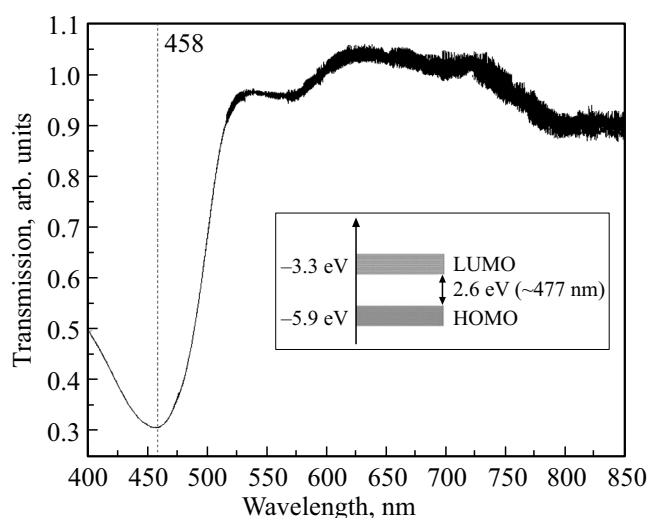


Рис. 4. Спектр пропускания образца, изготовленного методом центрифугирования SC. На вставке — энергетическая диаграмма электронных состояний.

пускания образцов, изготовленных методом SC и DC, совпадали.

Главной задачей работы было исследование зависимости анизотропии спектров пропускания пленок от температуры и дополнительного облучения. Наибольшее влияние на анизотропию оптических свойств проявлялось при наиболее коротковолновом облучении. Для УФ облучения использовался лазер с длиной волны ~ 200 нм. Применялись различные дозы облучения: 25, 600 и 1500 мДж. После УФ-облучения образцы подвергались термическому отжигу при температуре 200°C в течение 40 и 80 мин.

Исследовалась степень циркулярной поляризации света, прошедшего через образец, изготовленный методом капельного литья, как до воздействия, так и после УФ облучения; после УФ облучения и последующего отжига при 200°C в течение 40 мин; а также после УФ облучения и последующего отжига при 200°C в течение 80 мин. Было обнаружено, что УФ-облучение приводит к значительному увеличению оптической анизотропии пленок. Последующий отжиг полимера способствовал частичному восстановлению изотропности пленок (рис. 5).

Исследования показали, что степень изменений в оптических свойствах пленок напрямую зависит от дозы УФ излучения. Например, образец, подвергнутый меньшей дозе (600 мДж, рис. 5, *a*), демонстрирует менее выраженные изменения в оптических свойствах по сравнению с образцом, который получил более высокую дозу (1500 мДж, рис. 5, *b*). Дальнейший отжиг в случае слабого облучения приводит к усилению анизотропии, а не к частичному восстановлению исходных свойств материала, как в случае более сильного облучения. Образцы, изготовленные методом DC, показывали большее влияние облучения на величину оптической анизотропии, особенно на краях образца, чем образцы полученные SC.

В образце была выявлена ось, лежащая в его плоскости, относительно которой степень круговой поляризации достигает максимума при угле 45° между направлением линейной поляризации падающего света и данной осью, и минимальна при совпадении вектора поляризации с осью. Были проведены измерения зависимости степени круговой поляризации прошедшего света от угла между направлением линейной поляризации и указанной осью. На рис. 6, *a* и *b* представлены спектраль-

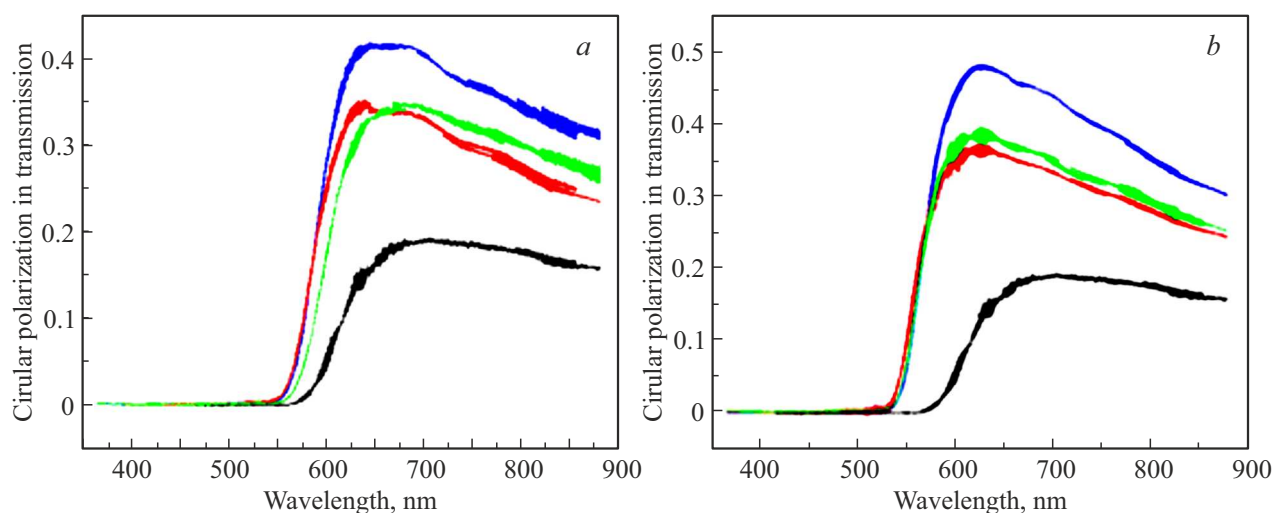


Рис. 5. Зависимость степени круговой поляризации прошедшего через образец света от УФ облучения и температурного воздействия, снятая в двух разнесенных точках образца. Черная кривая — до облучения и нагрева, синяя кривая — после УФ облучения с дозой 600 мДж (*a*) и 1500 мДж (*b*), красная кривая — после 40-минутного отжига, зеленая кривая — после 80-минутного отжига при температуре 200°C .

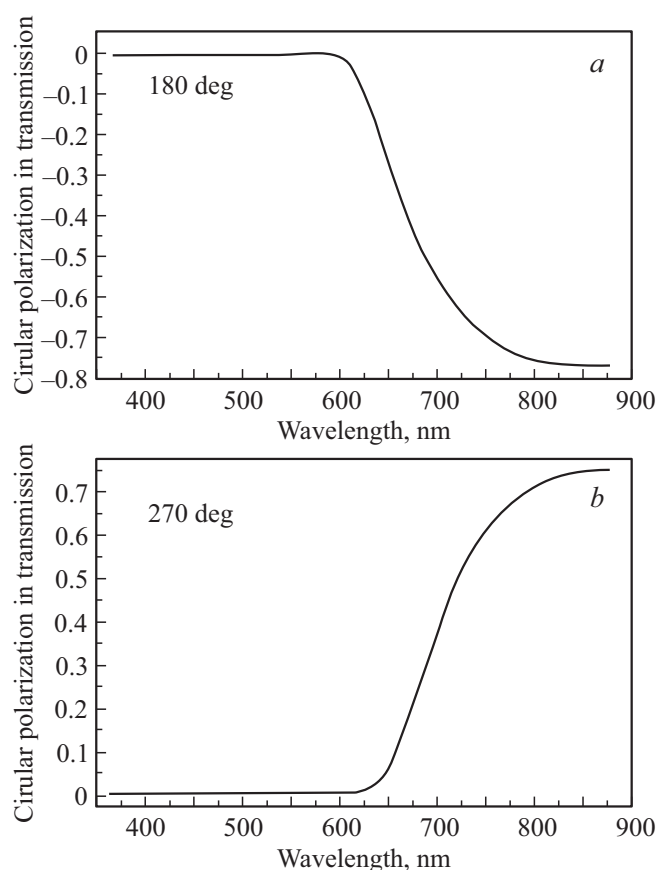


Рис. 6. Зависимость степени круговой поляризации прошедшего света *a)* для угла между обнаруженной осью и направлением линейной поляризации падающего света, равным 180° , и *b)* для угла в 270° .

ные зависимости степени круговой поляризации от угла между осью и направлением поляризации. Видно, что при изменении угла на 90° степень поляризации меняет знак.

3. Обсуждение результатов

Полученные результаты указывают на то, что в образце изначально имеет место оптическая анизотропия, проявляющаяся в эффекте двулучепреломления, что и приводит к конверсии линейной поляризации в круговую при прохождении света через образец. Действительно, линейные цепочки этого полимера вытянуты. Это проявляется в макроскопической анизотропии всего образца. Благодаря наличию плоских бензольных колец полимерные цепочки образуют слоистую структуру, в которой соседние слои взаимодействуют друг с другом посредством ван дер Ваальсовых сил и стремятся выстроиться в одном направлении. Из-за слабой связи между слоями цепочки, расположенные в соседних слоях, могут быть немного повернуты друг относительно друга. Из-за боль-

шой длины им трудно выстроиться строго параллельно или антипараллельно друг другу.

При УФ облучении происходит разрыв ковалентных химических связей в длинных полимерных цепочках и образование более коротких фрагментов. Эти фрагменты легче подстраиваются друг к другу, что проявляется в увеличении оптической анизотропии. Сильная анизотропия может быть энергетически менее выгодным состоянием вещества, что обычно проявляется как образование доменной структуры.

При термическом отжиге молекулы полимера стремятся занять положения, соответствующие минимальной энергии, что проявляется в некотором уменьшении анизотропии.

4. Заключение

По измеренной степени круговой поляризации прошедшего света через пленки полимера F8BT поли(9,9-диоктилфлуорен-альт-бензотиадиазола) установлена их оптическая анизотропия. Особенно сильно анизотропия проявлялась для образцов, полученных методом капельного лития (drop-casting, DC). Было изучено воздействие температурного нагрева и дополнительного облучения на анизотропию оптических свойств. Обнаружено, что УФ облучение приводит к значительному увеличению разности показателей преломления вдоль и поперек оси в плоскости образца. Температурное воздействие частично ослабляет это различие. Наблюдаемое явление может быть объяснено разрывом ковалентных химических связей в длинных полимерных цепочках при УФ облучении и облегчением взаимной ориентации более коротких цепочек.

Финансирование работы

Л.В. Котова и А.М. Смирнов выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку (грант № 23-72-10008).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T.-H. Le, Y. Kim, H. Yoon. *Polymers*, **9**, 150 (2017). <https://doi.org/10.3390/polym9040150>
- [2] M. Svensson, F. Zhang, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, J.C. Hummelen, J.M. Kroon, O. Inganäs, M.R. Andersson. *Advanced Mater.*, **15**, 988 (2003). <https://doi.org/10.1002/adma.200304150>
- [3] Yu. Zhang, P. W.M. Blom. *Appl. phys. Lett.*, **98**, 143504 (2011).
- [4] Sh. R. Saitov, N. Daniil, A.E. Aleksandrov, O.V. Snigirev, A.R. Tameev, A.M. Smirnov, V.N. Mantsevich. *Appl. Phys. Lett.*, **123**, 191108 (2023).

- [5] C.R. McNeili, N.C. Greenham. *Advanced Mater.*, **21**, 38-39, 3840 (2009).
- [6] Sungho Nam, Soohyeong Park, Jooyeok Seo, Jaehoon Jeong, Sooyong Lee, Joonhyeon Kim, Hwajeong Kim & Youngkyoo Kim. *J. Korean Phys. Soc.*, **63**, 1368 (2013). <https://doi.org/10.3938/jkps.63.1368>
- [7] Xiong Yan, Peng Jun-Biao, Wu Hong-Bin, Wang Jian. *Chinese Phys. Lett.*, **26**, 097801 (2009). DOI: 10.1088/0256-307X/26/9/097801
- [8] F. Ciccoira, C. Santato. *Advanced Funct. Mater.*, **17**, 17, 3421 (2007).
- [9] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes. *Nature*, **347**, 539 (1990). <https://doi.org/10.1038/347539a0>
- [10] M. Mamada, R. Komatsu, Ch. Adachi. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 25, 28383 (2020).
- [11] M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **31**, 2465 (1993). <https://doi.org/10.1002/pola.1993.080311006>
- [12] J. Chappell, D.J. Lidzey, P.C. Jukes, A.M. Higgins, R.L. Thompson, S. O'Connor, O. Grizzi, R. Fletcher, J. O'Brien, M. Geoghegan, R.A. Jones. *Nature Materials*, **2**, 616 (2003). <https://doi.org/10.1038/nmat959>
- [13] Z.A. VanOrman, W.R. Kitzmann, A.-P.M. Reponen, T. Deshpande, H.J. Jobsis, S. Feldmann. *Nature Rev. Chem.*, **9**, 208 (2025). <https://doi.org/10.1038/s41570-025-00690-x>
- [14] K.W. Chew, N.A. Abdul Rahim, P.L. Teh, N.S. Abdul Hisam, S.S. Alias. *Polymers*, **14**, 1615 (2022). <https://doi.org/10.3390/polym14081615>
- [15] M. Grell, D.D.C. Bradley. *Advanced Mater.*, **11**, 895 (1999).
- [16] H. Zhang, D. Lei, B. Liu, Y. Guo, D. Lu. *Polymers*, **276**, 125951 (2023).
- [17] L.E.M. White, T.-M. Gianga, F. Pradaux-Caggiano, C. Faverio, A. Taddeucci, H.S. Rzepa, C. Jonhannesen, L.E. Hatcher, G. Siligardi, D.R. Carbery, G.D. Pantos. *Nature Commun.*, **16**, 2837 (2025). <https://doi.org/10.1038/s41467-025-58162-1>
- [18] J. Wade, J.N. Hilfiker, J.R. Brandt, L. Liiro-Peluso, W. Li, X. Shi, F. Salerno, S.T.J. Ryan, S. Schoche, O. Arteaga, T. Javorfi, G. Siligardi, W. Cheng, D.B. Amabilino, P.H. Beton, A.J. Campbell, M.J. Fuchter. *Nature Commun.*, **11**, 6137 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19951-y>
- [19] Z. Zhuo, M. Ni, N. Yu, Y. Zheng, Y. Lin, J. Yang, L. Sun, L. Wang, L. Bai, W. Chen, M. Xu, F. Huo, J. Lin, O. Feng, W. Huang. *Nature Commun.*, **15**, 7990 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41467-024-50358-1>
- [20] K. Kwak, K. Cho, S. Kim. *Sci. Rep.*, **3**, 2787 (2013). <https://doi.org/10.1038/srep02787>
- [21] L. Zhao, X. Wang, X. Li, W. Zhang, X. Liu, Y. Zhu, H.-Q. Wang, J. Fang. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **157**, 79 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.05.026>
- [22] M. Casareto, N. Rolston. *Commun. Mater.*, **5**, 74 (2024). <https://doi.org/10.1038/s43246-024-00515-2>
- [23] X. Zhou, C. Pan, A. Liang, L. Wang, T. Wan, G. Yang, C. Gao, W.-Y. Wong. *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 47011 (2019).
- [24] J. Lee, Albert J.J. M. van Breemen, V. Khikhlovskyi, M. Kamerink, R.A. J. Janssen, G.H. Gelinck. *Sci. Rep.*, **6**, 24407 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep24407>
- [25] Z. Georgiopoulou, A. Verykios, A. Soutati, A. Chroneos, A. Hiskia, K. Aidinis, P.N. Skandamis, A.S. Gounadaki, I. Karatasios, T.M. Triantis, P. Argitis, L.C. Palilis, M. Vasilopoulou. *Sci. Rep.*, **14**, 28888 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-79977-w>
- [26] R. Ravichandran, S. Sundarajan, J.R. Venugopal, Sh. Mukherjee, S. Ramakrishna. *J. Royal Soc. Interface*, **7** S559 (2010). <http://doi.org/10.1098/rsif.2010.0120.focus>
- [27] Y.-H. Chan, P.-J. Wu. *Part. Part. Syst. Charact.*, **32**, 11 (2015). <https://doi.org/10.1002/ppsc.201400123>

Редактор Г.А. Оганесян

Polarisation spectroscopy of thin films of F8BT poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) polymer

T.E. Zedomi¹, L.V. Kotova^{1,2}, A.M. Smirnov², V.P. Kochereshko¹

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² Lomonosov Moscow State University
(Faculty of Physics),
119991 Moscow, Russia

Abstract The transmission spectra feature of F8BT poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) polymer films were studied, for which significant optical anisotropy was established. The effect of temperature heating and additional irradiation on the anisotropy of optical properties was studied. It was found that UV irradiation leads to a significant increase in the refractive index difference along and across some axis lying in the sample plane. The temperature effect partially attenuates this difference. The observed phenomenon can be explained by the destruction of chemical bonds in polymer chains of poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole).