

溶剂处理对 Pr₄VOPc 染料掺杂聚合物 薄膜光谱的影响

唐福龙 朱从善 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 制备了 Pr₄VOPc 染料掺杂的聚合物 PMMA(DIP)薄膜。Pr₄VOPc 在染料掺杂聚合物薄膜形成阶段形成玻璃态 I, 经有机溶剂蒸汽处理后, Pr₄VOPc 形成了热力学更稳定的相 II。薄膜的吸收光谱、光学常数和结构均发生了变化, 吸收峰从 663 nm 红移到 795 nm, X 射线衍射光谱则从无衍射变化到具有特征衍射峰。引起这些变化的可能原因是: 有机溶剂对 PMMA 起增塑作用, 为 Pr₄VOPc 分子溶解-结晶过程提供介质, 从而使 Pr₄VOPc 分子相互间形成热力学更稳定的排列方式。

关键词 可溶 Pr₄VOPc, 溶剂诱导相变。

1 引 言

VOPc(钒酞菁)染料由于具有优异的热稳定性和化学稳定性, 位于酞菁环面的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁使钒酞菁分子在紫外和可见光区域有很强的光吸收, 已被广泛研究用作光导材料^[1]、静电复印光吸收体^[2]和烧蚀光记录材料^[3]。固态环境中因酞菁分子之间相互排列方式和作用强度略有差别, 使得酞菁存在好几种不同晶形。Griffiths 等^[4]证明 VOPc 存在着三种不同的相 (I、II、III), 相 I 为热力学稳定相, 可以从加热非晶态相 I 得到。由相 I 组成的薄膜的最大吸收峰在近红外区域 ($\lambda_{\max} = 800 \text{ nm}$), 与现有的半导体激光器波长相匹配, 成为钒酞菁三相中制造光电子器件最理想的相。

但是, VOPc 在各类有机溶剂中溶解度极小, 难于用常规方法提纯到电子级纯度, 也不能用效率较高、成本低的旋涂法 (spin-coating) 制得薄膜。而且, 通过加热到 200°C 以上的温度来获得 VOPc 相 II 在制备诸如光盘之类的光电子产品时会遇到基片变形等困难。通过在 VOPc 分子苯环上引入烷基可以极大地提高 VOPc 的溶解度。Law^[5] 发现由于烷基的空间阻碍效应, (*t*-Bu)_{1,4}VOPc 的染料掺杂聚合物薄膜即使加热到 200°C 仍不能使 (*t*-Bu)_{1,4}VOPc 从相 I 转变到相 II, 而用某些有机溶剂的蒸汽处理 (*t*-Bu)_{1,4}VOPc 的染料掺杂聚合物薄膜, 则能使 (*t*-Bu)_{1,4}VOPc 从相 I 转变相 II, 使其最大吸收峰从 694 nm 红移到 820 nm。

Pr₄VOPc 的溶解度比 (*t*-Bu)_{1,4}VOPc 的溶解度更大, 更适合用旋涂法制备薄膜器件。但当 Pr₄VOPc 染料掺进聚合物薄膜中后 Pr₄VOPc 从非晶态无序结构相 I 转变成有序结构相 II 时,

遇到的四个丙基的空间阻碍作用更大,至今未见 Pr₄VOPc 的染料掺杂聚合物薄膜相变行为的报道。

本文报道 Pr₄VOPc 的染料掺杂聚合物薄膜的溶剂诱导相变行为,并对可能的原因进行讨论。

2 实 验

Pr₄VOPc 染料由中国科学院感光化学研究所提供,聚合物为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)(Aldrich, 90011-14-7)。染料掺杂聚合物薄膜的制备过程如下:先将 Pr₄VOPc 溶于分析纯的四氯已烷中,10 hr 后用 6# 滤球过滤,然后加入 PMMA,10 hr 后进行排气处理,即得旋涂溶液。用匀胶机(GKF-121,天津)匀胶成膜。所用基片为厚 1.2 mm 直径 30 mm 的 K₉ 玻璃。染料掺杂聚合物薄膜于 70°C 干燥 1 hr。染料掺杂聚合物薄膜溶剂处理过程如下:染料掺杂聚合物薄膜于室温下置于离溶剂约 7 cm 高处,每隔一段时间后取出干燥后测量光谱。

吸收光谱和反射光谱用 Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR 光谱仪测量,薄膜测量时光束采用正入射。X 射线衍射光谱用 Rikagu DIMAX-YB 型 X 射线衍射仪测定。

3 结果与讨论

图 1 为 Pr₄VOPc 在氯仿溶剂中的吸收光谱。随着浓度的增加,溶液中 Pr₄VOPc 的吸收尽管仍以 Pr₄VOPc 分子单体吸收($\lambda_{\max} = 709$ nm)为主,但二聚体吸收($\lambda_{\max} = 663$ nm)的比例则变得越来越大。和其它染料一样,高浓度 Pr₄VOPc 在溶液中形成二聚体。

Pr₄VOPc 溶液沉积的固态薄膜的吸收光谱如图 2 所示,固态 Pr₄VOPc 显示出宽的扩展吸收带,其最大吸收峰位于 826.9 nm。由于具有强近红外吸收为 VOPc 相 I 的特征,通过和文献[4]中 VOPc 相 I 的吸收光谱比较,可认为图 2 的吸收光谱是 Pr₄VOPc 相 I 的吸收光谱。

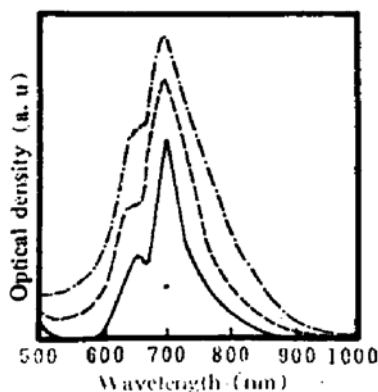


Fig. 1 Absorption spectra of Pr₄VOPc at different concentration in chloroform solvent — 2 $\times 10^{-5}$ M; ---- 2 $\times 10^{-4}$ M; - · - · 8 $\times 10^{-4}$ M

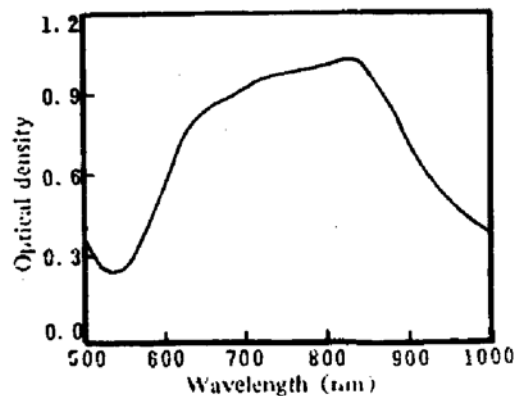


Fig. 2 Absorption spectra of Pr₄VOPc in solution cast with thickness of 450 nm

图 3 为典型的 Pr₄VOPc 的染料掺杂聚合物薄膜的吸收光谱。可以看出,随着染料掺杂聚合物薄膜中 Pr₄VOPc 浓度的增加,源于 Pr₄VOPc 分子二聚体的吸收($\lambda_{\max} = 663$ nm)与源于 Pr₄VOPc 分子单体的吸收($\lambda_{\max} = 709$ nm)之比越来越大,并且二聚体的吸收成为主要吸收。但是,即使在高浓度下,Pr₄VOPc 在染料掺杂聚合物薄膜中吸收光谱与其在溶液中和溶液沉积的固态薄膜中的吸收光谱(图 1 和图 2)都有差别。这说明,在高浓度下,Pr₄VOPc 分子在高聚

物和有机溶剂中, 尽管都形成二聚体结构, 但二聚体中两酞菁分子的排列方式是不同的。通过与图 2 的固态薄膜的吸收光谱比较及根据图 7 的 X 射线衍射光谱, 可以推断新制备的 Pr_4VOPc 染料掺杂聚合物中 Pr_4VOPc 处于玻璃态相 I。这可能是因为在染料掺杂聚合物薄膜形成时, 由于溶剂挥发较快和 Pr_4VOPc 中四个丙基的空间阻碍作用, 尽管 Pr_4VOPc 相 I 在热力学上更为稳定, 但酞菁分子在形成相 I 之前已失去移动和转动自由度, 被冻结在无序结构状态。这和 Law 观察到快速干燥条件下能形成热力学不稳定的染料聚集体的现象一致。

图 4 和图 5 分别给出了 Pr_4VOPc 的染料掺杂聚合物 ($\text{Pr}_4\text{VOPc}/\text{PMMA}=1:1$) 薄膜在四氢呋喃 (THF) 蒸汽中 (室温) 经不同时间处理后的吸收光谱和反射光谱, 随着溶剂蒸汽处理时间的延长, 近红外波段 796 nm 处的吸增加, 而位于 663 nm 和 710 nm 处的吸收则减少, 且该波段薄膜的反射率也下降。处理 72 hr 小时后, 吸收光谱和反射光谱不再改变, 此时, 染料掺杂聚合物薄膜的反射光谱和 VOPc 相 I 薄膜的反射光谱形状极为相似。图 6 为 Pr_4VOPc 在 796 nm 处光密度 (OD) 随溶剂处理时间的变化, 尽管经二种溶剂蒸汽处理后 Pr_4VOPc 在 795 nm 处的最终吸收值有所不同, 但总的动力学行为却极为相似。由于具有近红外吸收是 VOPc、 $(t\text{-Bu})_{1,4}\text{VOPc}$ 和 Pr_4VOPc 相 I 的特征, 图 5 的光谱说明, 在溶剂蒸汽处理后, 染料掺杂聚合物薄膜中的 Pr_4VOPc 从相 I 转变成了相 I。

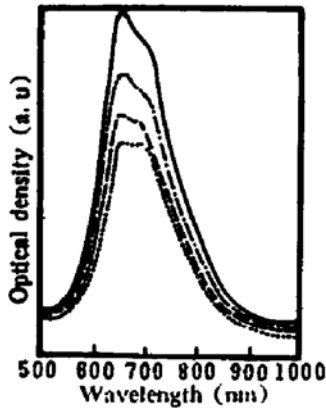


Fig. 3 Absorption spectra of Pr_4VOPc in spin-coated DIP films with different Pr_4VOPc PMMA ratio (.....1 : 10; ----1 : 5; - · - · -1 : 2; — 1 : 1)

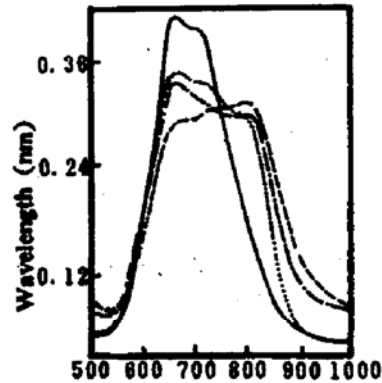


Fig. 4 Absorption spectra of Pr_4VOPc in spin-coated DIP films as a function of tetrahydrofuran vapour exposure time. (— as-prepared; 10hrs; - · - · - 40 hrs; ---- 72 hrs and after 72hrs)

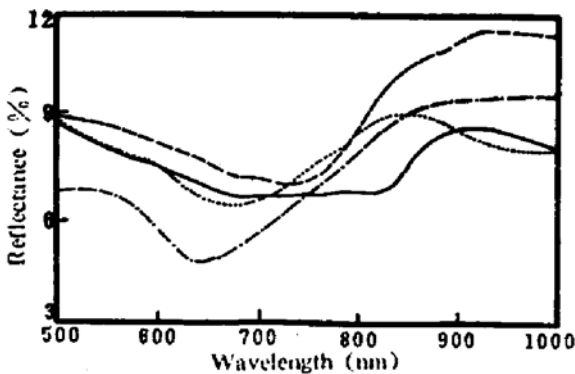


Fig. 5 Reflection spectra of Pr_4VOPc in spin-coated DIP films as a function of tetrahydrofuran vapour exposure time. (---- as prepared; — 10 hrs; 40hrs; - · - · - 72 hrs and after 72 hrs)

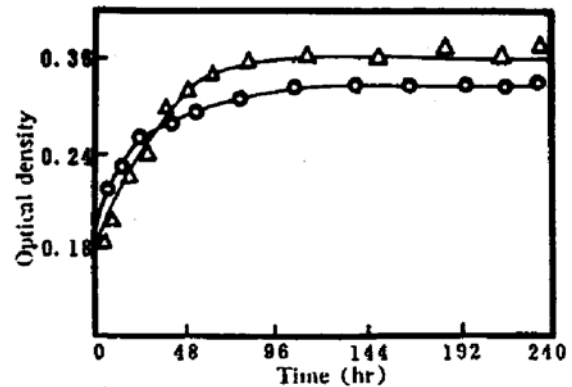


Fig. 6 Plot of optical density of spin-coated DIP films at 796 nm as a function of vapour exposure time (Δ tetrahydrofuran; \circ trichlorethare)

图 7 为染料掺杂聚合物薄膜在溶剂处理前后的 X 射线衍射光谱。这些图谱显示, Pr₄VOPc 在用旋涂法制备的 PMMA 基质中以玻璃态结构相 I 存在; 而经溶剂处理后, 薄膜的结晶度发生了根本变化。面间距为 18.243、3.39 和 7.213 的衍射十分尖锐, 由于 PMMA 为非晶态材料, 不可能有尖锐的科射峰, 图谱中的衍射峰应归属 Pr₄VOPc, 这说明经溶剂处理后, Pr₄VOPc 从玻璃态转变成了晶态。同时也证实即使带有四个丙基, Pr₄VOPc 也能经溶剂处理成热力学更稳定的相 I。有机溶剂蒸汽在这一过程中的作用是: 一方面降低了晶化势垒, 以使 Pr₄VOPc 在较低的温度下出现一定的反应几率(晶化)形成相 I 结构的 Pr₄VOPc; 另一方面对 PMMA 起增塑作用, 使 Pr₄VOPc 分子在这种增塑后的介质中能进行移动和转动等行为, 使分子间相互之间的排列方式发生改变, 形成热力学更稳定的相 I。

VOPc 结晶相 I 的每个晶胞含有二个 VOPc 分子, 二个分子近似平行而重叠排列成片状结构, 但没有形成二聚体。沿 *a* 轴背对背方式排列时, 二分子平面重叠程度最大, 分子平面间距为 0.3212~0.3376 nm, 沿 *a* 轴头对头排列时, 两分子平面重叠最少, 面间距为 0.3390~0.3398 nm, 而 *c* 轴头对头排列时, 分子重叠程度居中, 分子平面间距为 0.3361~0.3381 nm^[6]。依据图 7 的 X 射线衍射光谱出现面间距为 0.339 nm 这一衍射峰, 似乎可以认为处于 PMMA 介质中的 Pr₄VOPc 相 I 的 Pr₄VOPc 分子采用沿 *a* 轴头对头重叠程度最小的方式排列。这是一种需要较高活化能才能完成的分子排列方式, 加上四个丙基的空间排斥作用较大, 使得从玻璃相 I 转变成按这一方式排列的结晶相 I 的动力学过程相当缓慢, 这也许是 Pr₄VOPc 溶剂诱导相变过程比 (*t*-Bu)_{1,4}VOPc 和 (*t*-Bu)_{1,1}VOPc 的相应过程慢得多的原因^[5,7]。

结 论 尽管 Pr₄VOPc 分子结构中四个丙基对 Pr₄VOPc 从玻璃态结构的相 I 转变到热力学稳定的相 I 有一定的空间阻碍作用, 但仍可以用溶剂蒸汽经较长时间处理后完成相变, 在近红外区域有较强的光吸收, 成为一种有前途的光电子器件材料。

衷心感谢中国科学院感光化学研究所许慧君、沈淑引研究员提供酞菁原料。

参 考 文 献

- [1] K. Law, Effect of dye aggregation on photogeneration efficiency of organic photoconductors. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**(14): 4226~4231
- [2] S. Grammatica, Mort, Infrared sensitive organic photoconductor. *Appl. Phys. Lett.*, 1981, **38**(6): 445~446
- [3] F. Gan, D. Gu, Q. Chen, Write-once optical recording performances of phthalocyanine compounds films. *Proc. SPIE*, 1993, **2041**: 480~487
- [4] C. H. Griffiths, M. S. Walker, P. Goldstein, Polymorphism in vanadyl phthalocyanine. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1976, **33**(1): 149~170
- [5] K. Law, An investigation of solvent-induced crystallization of soluble vanadyl phthalocyanine dye in a polymer matrix. *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**(12): 2652~2657

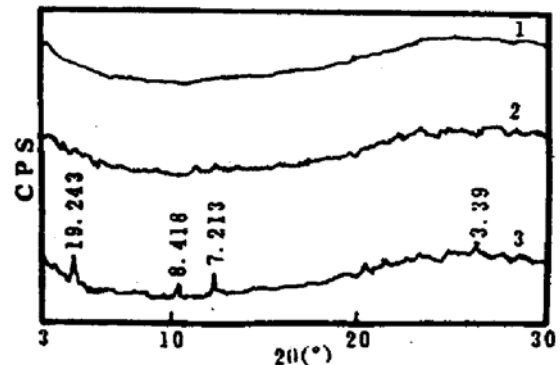


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of spin-coated 800 nm thick films before and after tetrahydrofuran vapour exposure treatment

- [6] R. F. Ziolo, C. H. Griffiths, J. M. Troup, Crystal structure of vanady phthalocyanine, phase I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, JCDTBI(11): 2300~2302
- [7] M. Hosoda, T. Wada, T. Yamamoto *et al.*, Enhancement of third-order optical nonlinearities of soluble vanadyl phthalocyanines in polymer films. *Japan J. Appl. Phys.*, 1992, 31(4)Part I: 1071

Effect of Organic Solvent Vapour Treatment on Spectroscopy of Pr_4VOPc Dyes in a Polymer Matrix

Tang Fulong Zhu Congshan Gan Fuxi

(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800*)

(Received 29 November 1994; revised 18 January 1995)

Abstract Dye-in-polymer (DIP) films consisting of Pr_4VOPc dyes and PMMA polymer were prepared by spin-coating process. Pr_4VOPc primarily precipitates as glassy solid phase I inside PMMA matrix during film formation. Upon exposure these films to organic solvent vapour, Pr_4VOPc crystallizes to a more stable phase II, which has strong absorptivity in near-IR region. Organic solvent vapour provides a medium for the solubilization-crystallization process of the dyes, at the same time, plasticizes the polymer chains and makes all the dye migration motion feasible.

Key words soluble Pr_4VOPc , solution-induced phase transition.