

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М.В.ЛОМОНОСОВА

---

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

ЗАПУНИДИ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

СПЕКТРОСКОПИЯ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И  
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ  
НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ПОЛИМЕРА

(01.04.21 – лазерная физика)

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
доктор физико-математических наук  
доцент Д.Ю. Паращук

Москва — 2009 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

Содержание .....	2
Список сокращений .....	4
Введение .....	5
Цель работы .....	17
Задачи работы .....	17
Защищаемые положения.....	18
Научная новизна .....	19
Структура и объем работы .....	19
Апробация работы.....	21
Глава 1. Фотофизика полупроводниковых полимеров и донорно-акцепторных композитов на их основе (обзор литературы) .....	23
1.1 Свойства полупроводниковых полимеров .....	23
1.2 Донорно-акцепторные смеси .....	31
1.3 Резонансный перенос энергии .....	42
1.4 Тушение фотолюминесценции .....	49
1.5 Фотоиндуцированное поглощение .....	53
Глава 2. Модель тушения фотолюминесценции .....	58
2.1 Эволюция экситонных состояний .....	58
2.2 Уравнение баланса и его решение.....	63
2.3 Функция плотности вероятности тушения.....	66
2.4 Аналитическое решение .....	68
2.5 Численное моделирование .....	71
2.6 Анализ результатов и их обсуждение .....	77
Глава 3. Экспериментальные методы и аппаратура.....	83
3.1 Приготовление образцов .....	83
3.2 Спектроскопия фотолюминесценции.....	85
3.3 Спектроскопия фотоиндуцированного поглощения .....	90
Глава 4. Тушение фотолюминесценции в смесях МEG-ПФВ/акцептор .....	94

4.1 Плёнки МEG-ПФВ/ТНФ .....	94
4.2 Плёнки МEG-ПФВ/ДНАХ .....	97
4.3 Плёнки МEG-ПФВ/производные фуллеренов.....	99
4.4 Поглощение РСВМ в матрице полимера.....	107
4.5 Анализ результатов и их обсуждение .....	108
Глава 5. Спектроскопия фотоиндуцированного поглощения смесей МEG-	
ПФВ/акцептор .....	116
5.1 Трёхкомпонентные смеси.....	116
5.2 Плёнки МEG-ПФВ/производные фуллеренов.....	122
5.3 Анализ результатов и их обсуждение .....	131
Заключение .....	135
Литература.....	137

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

МЕГ-ПФВ – поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилен]

ТНФ – тринитрофлуоренон

ДНАХ – динитроантрохиноном

РСВМ – 1-(3-метоксикарбонилпропил)-1-фенил[6,6]метано[С60]-фуллерен

$\text{IrC}_{60}\text{DIOP}$  –  $(\eta^2\text{-C}_{60})\text{IrH}(\text{CO})(\text{DIOP})$

$\text{IrC}_{60}\text{PPh}_3$  –  $(\eta^2\text{-C}_{60})\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$

$2\text{OsC}_{60}\text{PPh}_3$  –  $(\eta^2\text{-C}_{60})(\text{Os}(\text{CO})(\text{tBuNC})(\text{PPh}_3)_2)_2$

$\text{OsC}_{70}\text{PPh}_3$  –  $(\eta^2\text{-C}_{70})\text{Os}(\text{CO})(\text{tBuNC})(\text{PPh}_3)_2$

ПММА – полиметилметакрилат

КПЗ – комплекс с переносом заряда

ФИП – фотоиндуцированное поглощение

ФЛ – фотолюминесценция

ВЗМО – верхняя занятая молекулярная орбиталь

НВМО – нижняя вакантная молекулярная орбиталь

## ВВЕДЕНИЕ

Исследование  $\pi$ -сопряженных (полупроводниковых) полимеров является перспективной и бурно развивающейся областью науки. Полупроводниковые полимеры сочетают в себе механические свойства высокомолекулярных соединений и оптические свойства полупроводников. Это делает их привлекательным объектом для органической электроники. Актуальными областями научно-прикладных исследований сейчас являются создание органических светодиодов [1, 2], инжекционных лазеров на тонких пленках полимеров [3], разработка органических солнечных батарей [4] и полевых транзисторов [5]. За «открытие и разработку проводящих полимеров» в 2000 году была присуждена Нобелевская премия [6].

### *Структура полупроводниковых полимеров*

Полупроводниковые полимеры могут обладать высокой электрической проводимостью и сильным оптическим поглощением в видимом спектральном диапазоне. Такие свойства являются следствием особой электронной структуры цепи полимера. В полупроводниковых полимерах атомы, образующие

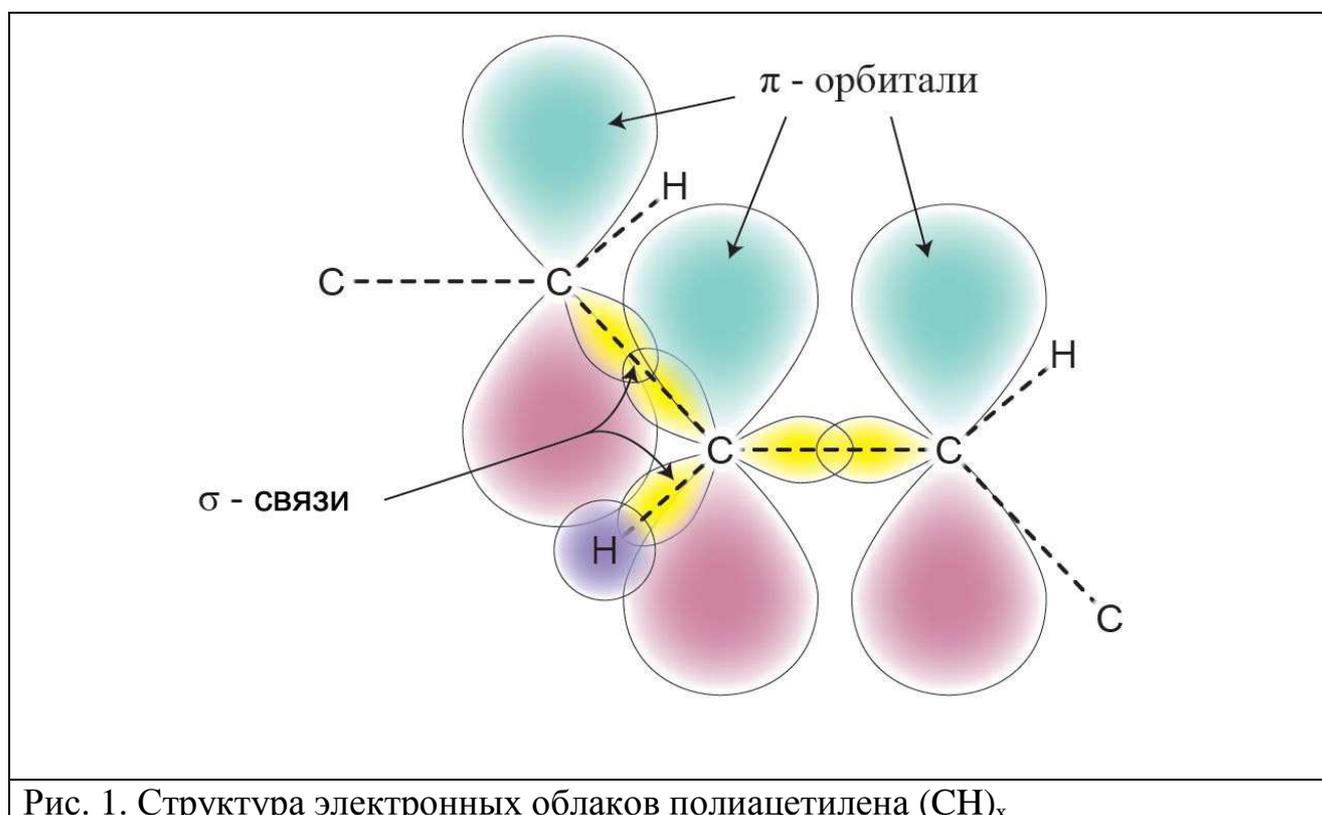
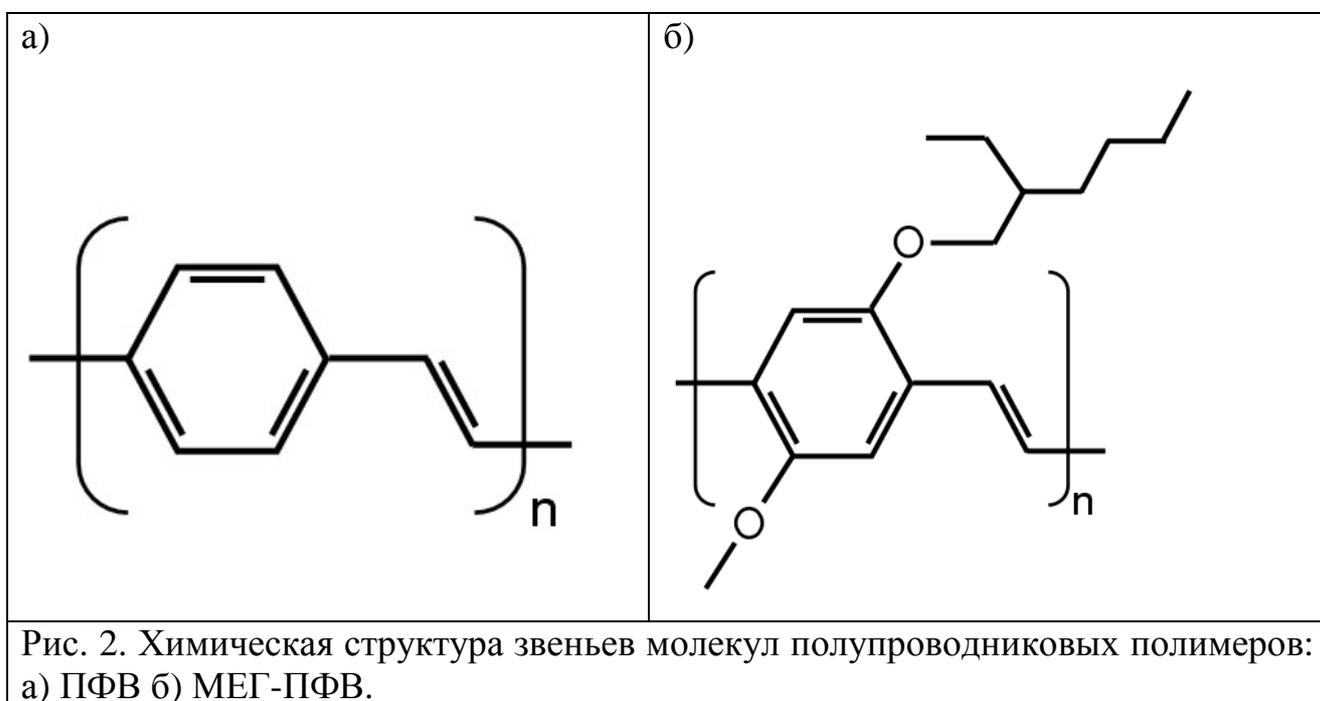


Рис. 1. Структура электронных облаков полиацетилена  $(\text{CH})_x$

основную цепь полимера, связаны между собой сильными  $\sigma$ -связями и слабыми  $\pi$ -связями (см. Рис. 1) [7]. Орбитали  $\pi$ -электронов соседних атомов углерода перекрываются, что приводит к делокализации электронной плотности вдоль цепи полимера и сужению оптической щели. Свойства такого полупроводника отличаются от свойств кристаллических неорганических полупроводников: оптические и электрические свойства сильно анизотропны, энергетические зоны более узкие и сильно выражены колебательные степени свободы в спектрах фотолюминесценции и поглощения.

### *Полипарафениленвинилен*



Одним из хорошо изученных полупроводниковых полимеров является полипарафениленвинилен (ПФВ), структура звена которого изображена на Рис. 2а. ПФВ относится к люминесцирующим полупроводниковым полимерам, что позволяет использовать его как активную среду в органических светодиодах. Именно открытие электролюминесценции ПФВ [8] стимулировало его дальнейшие исследования и синтезирование его производных [9]. Производные ПФВ, полученные с помощью добавления к звену полимера боковых алифатических групп, хорошо растворимы в ряде типовых органических растворителей [10]. Растворимость позволяет применять дешевые и простые

технологии изготовления тонких плёнок полимера, такие как струйная печать. Ещё одним привлекательным свойством полупроводниковых полимеров является возможность создавать их производные с различной оптической целью [11].

Одним из самых известных и изученных производных ПФВ является поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилен] (МЕГ-ПФВ), структура звена которого показана на Рис. 2б. МЕГ-ПФВ обладает сильным оптическим поглощением в большей части оптического диапазона спектра (ширина оптической щели примерно 2.1 эВ [12]). Это позволяет применять его в качестве поглощающей свет компоненты донорно-акцепторной смеси в органических солнечных батареях [4].

### ***Фотолюминесценция полимеров***

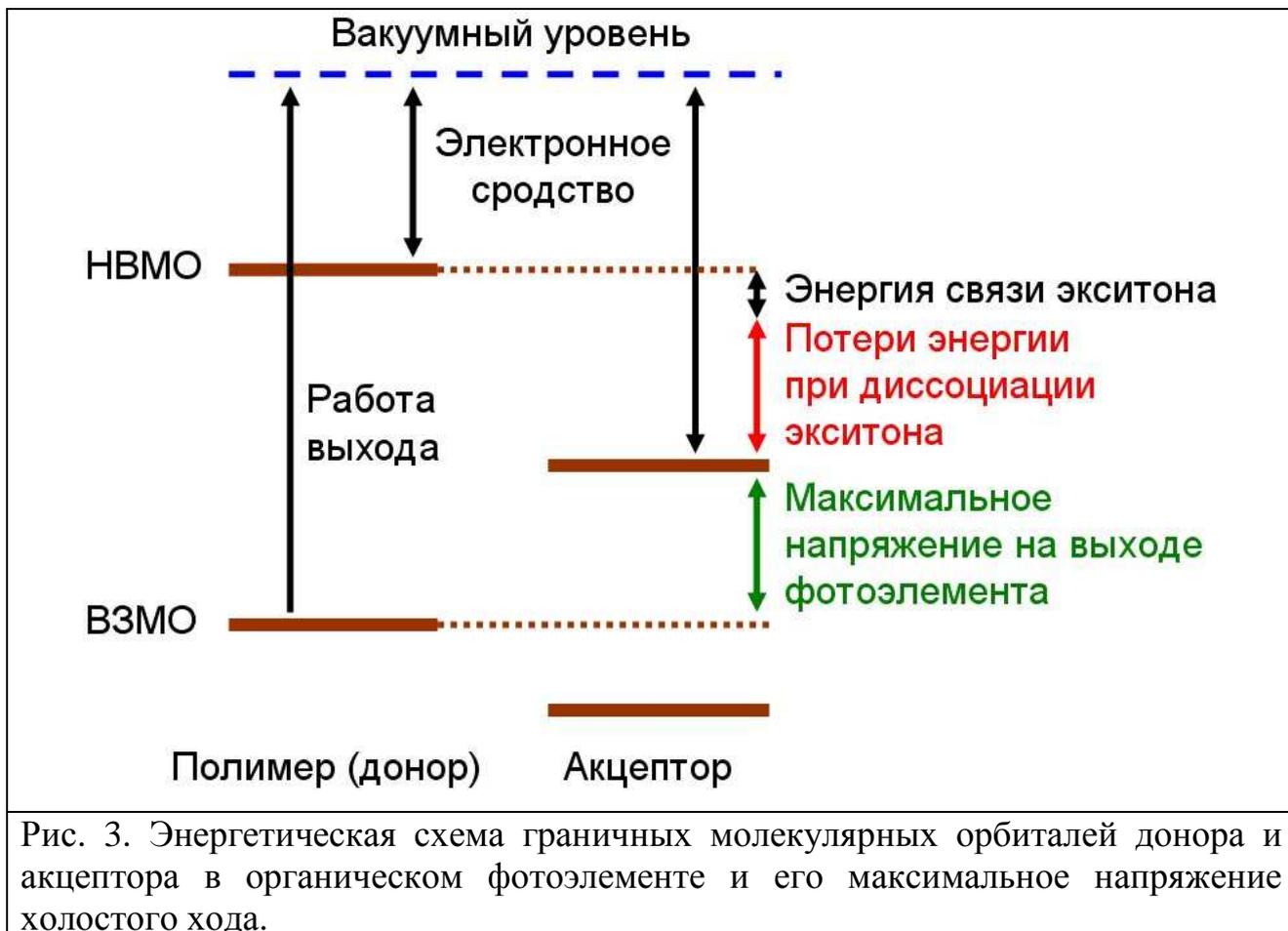
Энергетические свойства полупроводникового полимера можно описывать в рамках зонной теории. При поглощении света электрон из валентной зоны переходит в зону проводимости, оставляя в валентной зоне положительно заряженную дырку. Полагают, что электрон и дырка образуют нейтральную, делокализованную по области сопряжения квазичастицу – экситон. Сильная пространственная локализация электрона и дырки за счёт кулоновского притяжения приводит к относительно высокой энергии связи экситона, величина которой порядка 0.3 эВ [13].

Одним из возможных путей исчезновения экситона является рекомбинация его электрона и дырки, при которой происходит излучение фотона (фотолюминесценция), а также возбуждение колебательных степеней свободы полимера. Излучаемые фотоны несут в себе информацию о вероятности фотолюминесценции, колебательной структуре полимера, длине сопряжения и т. д. Одной из фотолюминесцентных методик является измерение спектров и/или интенсивности фотолюминесценции в смеси полупроводникового полимера и различного рода тушителей фотолюминесценции (ФЛ). Стационарные измерения [14] и измерения с временным разрешением [15, 16]

позволяют выяснить характер и эффективность энергообмена между фазами полимера и тушителя в смеси.

### ***Донорно-акцепторные композиции***

Сильная кулоновская связь электрона и дырки, образующих экситон, препятствует их разделению и возможной генерации фототока. Хорошо зарекомендовавшим себя способом разделения зарядов (диссоциации экситона) является использование смесей полупроводникового полимера и соединения с высоким сродством к электрону – электронного акцептора. Разность электронного сродства акцептора и донора должна превосходить энергию связи экситона для того чтобы экситон самопроизвольно диссоциировал, происходил перенос электрона на акцептор и пространственное разделение зарядов (см. Рис. 3). В фотовольтаических устройствах при достаточной подвижности разделённых зарядов они достигают электродов и приводят к появлению фототока.



## ***Металлокомплексы фуллеренов***

В качестве вещества, зарекомендовавшего себя как эффективный электронный акцептор для органических солнечных батарей выступает фуллерен  $C_{60}$  и различные его производные. Фуллерен способен принимать на себя до семи электронов и обладает высокой электронной подвижностью [13]. Однако плохая растворимость фуллерена приводит к образованию сильно неоднородной смеси с полупроводниковым полимером, что негативно сказывается на эффективности фотообразования. Растворимость фуллерена можно увеличивать за счёт присоединения к  $C_{60}$  специальных функциональных групп. Так, солнечные фотоэлементы на основе смеси полупроводникового полимера – поли(3-гексилтиофена) и растворимой формы  $C_{60}$  – 1-(3-метоксикарбонилпропил)-1-фенил[6,6]метано[ $C_{60}$ ]-фуллерен РСВМ продемонстрировали рекордные КПД фотообразования среди различных типов органических солнечных батарей – 4-5% [17]. Еще одной важной величиной, влияющей на КПД фотоэлемента, является электронное сродство акцептора [18]. Разница работы выхода донора и электронного сродства акцептора определяет максимальное напряжение, которое может генерировать солнечная батарея [18] (см. Рис. 3). Фуллерен обладает высоким электронным сродством и, следовательно, высокими потерями энергии при разделении зарядов. Поэтому актуальна разработка производных фуллеренов с пониженным сродством к электрону. Одну из таких модификаций фуллерена можно получить добавлением к нему боковой группы (аденда), содержащей атом металла. Известно, что электронная плотность смещается с металла на фуллерен и понижает его сродство к электрону на величину порядка нескольких десятых электронвольта [19]. Кроме того, аденд нарушает симметрию фуллерена и приводит к появлению дополнительных полос поглощения, что увеличивает суммарное поглощение смеси с полупроводниковым полимером [20, 21] (см. Рис. 4). За счёт свойств аденда

металлокомплексам также можно придать высокую растворимость, что способствует образованию однородной смеси с полимером.

### ***Комплекс с переносом заряда в основном состоянии***

Существуют акцепторы, способные образовывать межмолекулярный донорно-акцепторный комплекс с переносом заряда (КПЗ) с цепью полупроводникового полимера в основном электронном состоянии. КПЗ для небольших молекул были открыты более 50 лет назад [22]. В таком комплексе электронная плотность донора частично переносится на акцептор [23, 24], образуются новые электронные уровни и полоса поглощения [25] (см. Рис. 18). Считается, что поглощение света КПЗ приводит к переходу электрона донора непосредственно на акцептор, минуя возбуждённое состояние полимера [26]. Такое поглощение позволяет увеличивать поглощения смеси в длинноволновой области, где расположен максимум потока солнечных фотонов (см. Рис. 4).

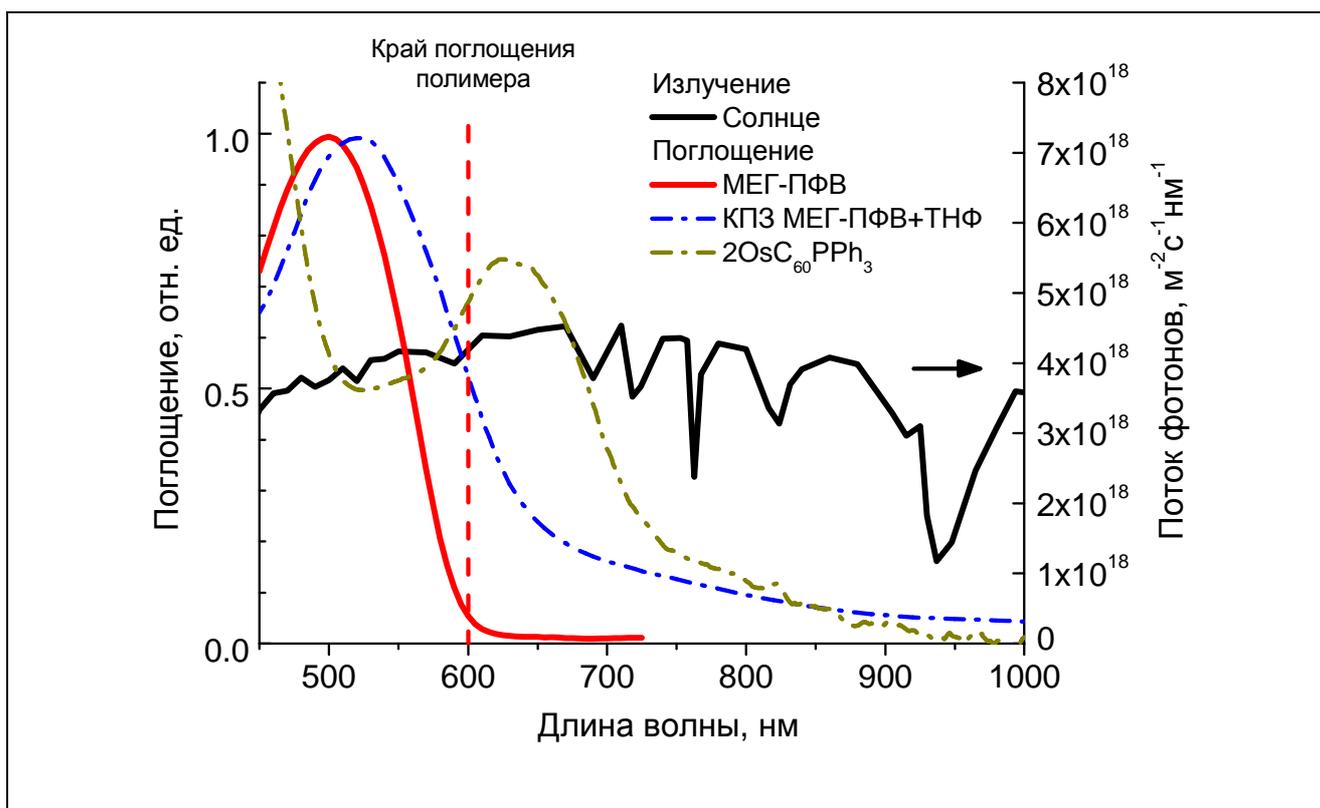


Рис. 4. Спектры поглощения полупроводникового полимера МEG-ПФВ, металлокомплекса фуллерена 2OsC<sub>60</sub>PPh<sub>3</sub> и КПЗ смеси МEG-ПФВ с тринитрофлуореноном (ТНФ) в сравнении со спектром потока солнечного излучения на поверхности Земли.

До последнего времени КПЗ с полупроводниковыми полимерами практически не изучались. Исследование КПЗ различных акцепторов с полупроводниковыми полимерами недавно стало горячей темой в связи с открытием комплекса между различными полупроводниковыми полимерами и растворимой формой фуллерена – РСВМ [27, 28], являющимся наиболее эффективным акцептором для солнечных батарей. Образование КПЗ улучшает перемешивание фаз смеси [29], но уменьшает КПД фотообразования за счёт сильной рекомбинации разделённых на КПЗ зарядов [30, 31].

Значительного расширения поглощения донорно-акцепторной смеси в ИК и красную область спектра можно добиться с помощью сильно выраженного КПЗ в смесях МEG-ПФВ/ДНАХ и МEG-ПФВ/ТНФ [32, 33]

### ***Солнечные батареи на основе полупроводниковых полимеров***

Солнце является экологичным и практически безграничным (энергетически ёмким) источником энергии (на один квадратный метр поверхности Земли падает примерно 1 кВт мощности солнечного излучения). Современные достижения в области неорганической фотовольтаики позволяют преобразовывать солнечную энергию с эффективностью 10-20%, но стоимость получаемой таким образом энергии пока существенно выше, чем стоимость энергии, получаемой от традиционных невозобновляемых источников энергии. Полупроводниковые полимеры, являющиеся по сути органическими квазиодномерными полупроводниками, подходят в качестве потенциально дешёвой активной среды для солнечных фотоэлементов [4]. Этому способствует высокая молярная экстинкция в видимой области спектра. Кроме того, устройства на полупроводниковых полимерах могут быть изготовлены с помощью эффективных масштабируемых технологий получения тонких плёнок из растворов: струйная [34, 35] и трафаретная [36] печать, микропрессование [37] и т.д. В качестве подложки для устройства можно использовать различные материалы, в т. ч. гибкие [38].

Добавление к полупроводниковому полимеру вещества-акцептора делает возможной генерацию свободных зарядов за счёт фотоиндуцированного переноса заряда с полимера на акцептор. При достаточной подвижности разделённых зарядов в донорно-акцепторной смеси они диффундируют до соответствующих электродов и дают вклад в фототок. Материал электродов подбирается для достижения омического контакта с фазой донора или акцептора. В простейшем случае это достигается при разности уровня Ферми электрода и энергии транспортного уровня соответствующей фазы смеси не более 0.3 электронвольта. Схема энергетических уровней такой батареи на основе смеси полимера ПФВ и акцептора  $C_{60}$  в режиме короткого замыкания изображена на Рис. 5б.

Для фотоиндуцированного разделения зарядов необходимо чтобы экситон находился вблизи донорно-акцепторного интерфейса. Экситон способен мигрировать по фазе полимера за счёт резонансного переноса энергии с типичной дальностью миграции порядка 10 нм [18]. При этом значительное поглощение падающего света обычно достигается в слое полимера порядка 100 нм. Таким образом, планарные солнечные элементы на основе соприкасающихся слоёв полимера и акцептора [39] менее эффективны, чем батареи на основе объёмного гетероперехода. Объёмный гетеропереход формируется, например, за счёт перемешивания растворов донора и акцептора и контролируемого высыхания. При этом добиваются характерного размера разделения фаз донора и акцептора меньше длины диффузии экситона.

В рамках одночастичной модели энергетических уровней полупроводникового полимера оптическое возбуждение полимера можно описать как переход электрона с ВЗМО на НВМО. Тогда образующийся из-за кулоновского притяжения электрона и дырки экситон можно описать через дефектные состояния внутри оптической щели полимера, отстоящие от границ энергетических зон на энергию связи экситона ( $\sim 0,3$  эВ). При попадании экситона за счёт пространственной миграции на интерфейс между донором и

акцептором происходит фотоиндуцированный перенос заряда и электрон с НВМО донора переходит на НВМО акцептора. Образовавшиеся разделённые заряды достигают металлических электродов и производят фототок. Один из электродов прозрачен для доступа света в донорно-акцепторную смесь.

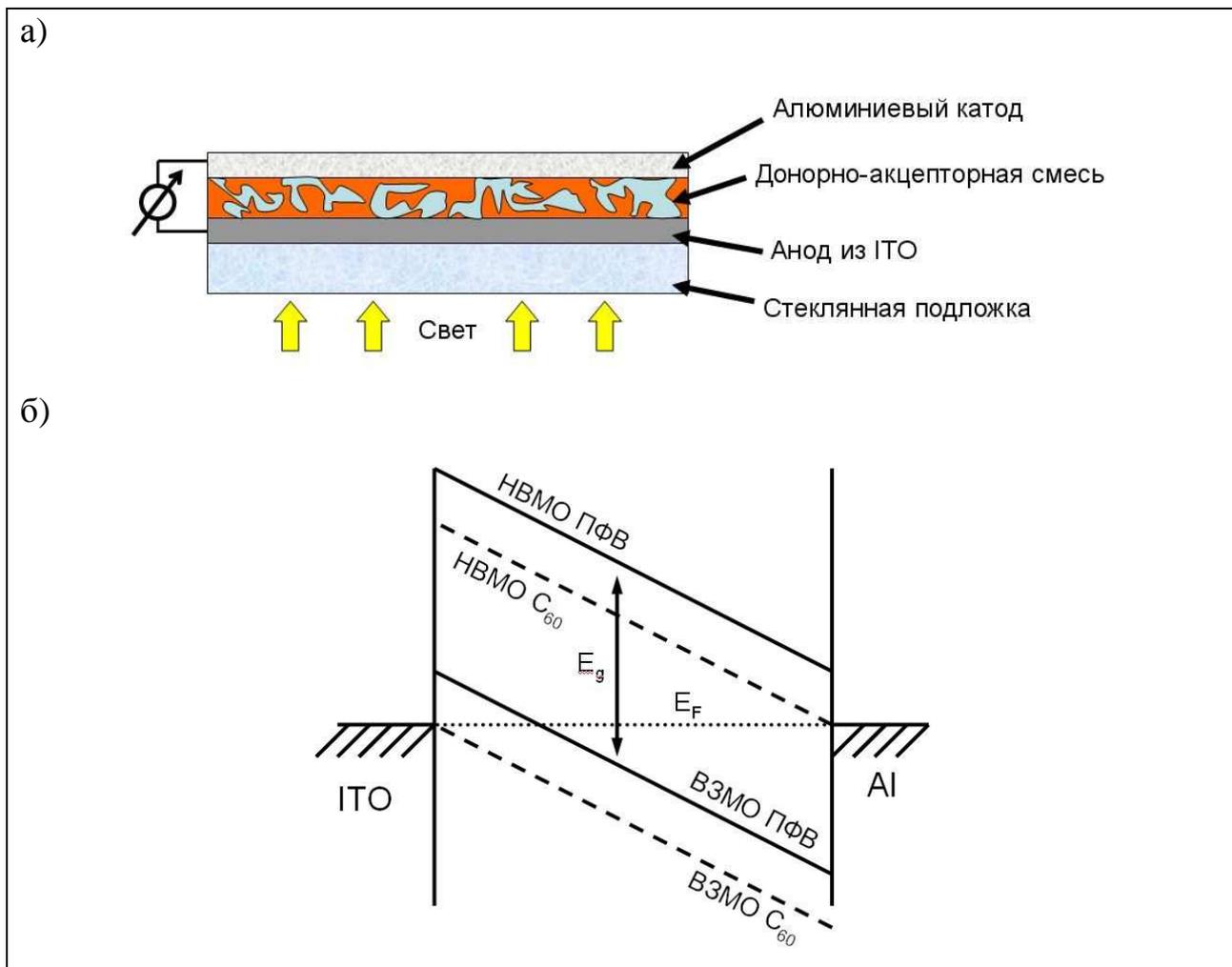


Рис. 5. Схема простейшей солнечной батареи на смеси ПФВ и C<sub>60</sub>: а) устройство солнечной батареи, б) схема энергетических уровней солнечной батареи в режиме короткого замыкания, E<sub>g</sub> - оптическая щель, E<sub>F</sub> - энергия Ферми, НВМО - нижняя вакантная молекулярная орбиталь, ВЗМО - верхняя занятая молекулярная орбиталь.

Конструкция солнечной батареи, показанная на Рис. 5а, может быть улучшена. Во-первых, электрод способен тушить экситоны без образования свободных зарядов, уменьшая эффективность работы батареи. Добавление блокирующего экситоны слоя решает эту проблему [40, 41]. Во-вторых, разные полимеры обладают разной оптической щелью и соответственно поглощают свет в разном диапазоне волн. С помощью создания тандемной ячейки,

объединяющей два активных слоя с разным поглощением, возможно увеличить КПД батареи. На тандемной органической ячейке был получен рекордный КПД 6% [42].

Максимальный КПД солнечной батареи на полупроводниковых полимерах с одним активным слоем был получен с использованием смеси полимера РЗНТ и акцептора РСВМ [17]. При этом большое значение имеет морфология смеси, которая должна обеспечивать как обширную поверхность границы фаз, так и транспортную структуру для зарядов. За счёт оптимизации морфологии методами термического отжига [17] или добавлением в раствор алкандитиолов [43] было достигнуто увеличение КПД солнечных батарей в 1.5-2 раза.

### ***Тушение фотолюминесценции***

Несмотря на последние достижения в увеличении эффективности органических солнечных элементов, физика ключевых процессов в них остаётся спорным вопросом. Общепринятым считается, что дефекты полупроводникового полимера приводят к разбиению его на энергетически независимые сегменты, ширина оптической щели (запрещённой зоны) которых зависит от длины сопряжённого сегмента. Однако некоторые недавние исследования свидетельствуют против этого представления [44]. Кроме того, возможно, что фёрстеровский резонансный перенос энергии с полимера на акцептор является доминирующим процессом уменьшения количества экситонов. Это, в частности, может объяснить, почему эффективность разделения зарядов не скоррелирована с электронным сродством акцептора [45].

Эффективным инструментом изучения рассмотренных выше вопросов является спектроскопия ФЛ. В частности, для исследования смесей с разделением зарядов, таких как донорно-акцепторные смеси, простым методом служит тушение ФЛ. Тушение ФЛ можно разделить на нестационарное, где измеряется временная зависимость ФЛ полимера, и стационарное, где измеряется зависимость ФЛ полимера от концентрации акцептора. Последняя

методика позволяет проводить измерения при низких интенсивностях фотовозбуждения и пренебрегать интенсивностно-зависимыми процессами тушения ФЛ. Зависимость интенсивности ФЛ от концентрации акцептора можно измерить в широком диапазоне интенсивностей ФЛ (до трех порядков величины и более), а затем аппроксимировать модельной кривой, учитывающей наиболее существенные механизмы тушения ФЛ.

По полученным параметрам аппроксимации возможно определить участвующие в тушении ФЛ процессы. Одним из таких процессов является резонансный перенос энергии, который может происходить как между сопряжённым сегментом и акцептором, так и между сопряженными сегментами полимера. В первом случае происходит диссоциация экситона и тушение ФЛ, а в последнем перенос энергии увеличивает размер области, покрываемой экситоном в пространстве, и косвенно приводит к увеличению вероятности его тушения. Поэтому перенос энергии в полупроводниковом полимере непосредственно связан с разделением зарядов и является важным процессом в функционировании органической солнечной батареи.

Для проверки справедливости модельного описания тушения ФЛ через перенос энергии можно рассчитать теоретические значения ожидаемых эффективностей переноса энергии и сравнить с полученными при аппроксимации. Эффективность резонансного переноса энергии зависит от спектра молярной экстинкции акцептора энергии в донорно-акцепторной смеси [46]. Однако молярные экстинкции акцепторов представлены в литературе преимущественно в растворе, и могут отличаться от экстинкций в полимерной матрице [47]. Поэтому измерение молярных экстинкций в условиях, приближенных к донорно-акцепторной смеси с полимером является актуальной задачей.

Таким образом, исследование процессов миграции энергии в донорно-акцепторных смесях на основе полупроводникового полимера является важной

и актуальной задачей, одним из способов решения которой выступает спектроскопия тушения ФЛ.

### ***Фотоиндуцированное поглощение полимеров***

При диссоциации экситонов в смеси полупроводникового полимера и электронного акцептора образуются разделённые заряды. При этом на полимере образуется положительный заряд, а на акцепторе – отрицательный. В дальнейшем эти заряды рекомбинируют.

Известно, что, при допировании полимера, приводящему к уменьшению или увеличению электронной плотности на сопряжённой орбитали полимера, в спектре поглощения появляются характерные полосы [48]. Образующиеся в донорно-акцепторной смеси при оптическом возбуждении разделённые заряды приводят к такому же изменению спектра поглощения. Таким образом, измеряя интенсивность и динамику характерных полос поглощения полимера, можно судить об эффективности разделения и рекомбинации зарядов. Метод, позволяющий измерять поглощение, вызванное оптическим возбуждением, получил название спектроскопии фотоиндуцированного поглощения (ФИП). В методе ФИП измеряется изменение спектра поглощения образца под действием лазерного возбуждения, нормированное на спектр прошедшего через него света.

Спектроскопия ФИП получила широкое распространение в исследованиях как чистых полупроводниковых полимеров, так и их смесей с акцепторами. С помощью спектроскопии ФИП было показано наличие фотоиндуцированного переноса заряда с полимера поли(3-октилтиофена) на  $C_{60}$  [49], исследовано влияние электронного сродства ряда акцепторов на эффективность образования разделённых зарядов [50] и т. д. Динамику разделённых зарядов возможно наблюдать в квазистационарном случае с помощью модулирования возбуждающего пучка лазера, либо, во варианте с временным разрешением, с помощью импульсного лазерного возбуждения. Квазистационарный режим позволяет изменять частоту модуляции лазерного возбуждения и строить

зависимость амплитуды и фазы синхронно детектируемого сигнала ФИП. По полученной зависимости можно судить о временах жизни разделённых зарядов [51].

Отметим, что спектроскопия ФИП не даёт полной картины энергетических процессов происходящих в смеси. Поэтому используются дополнительные методики, такие как, например, спектроскопия ФЛ.

## **Цель работы**

Определить доминирующие процессы тушения фотолюминесценции и разделения зарядов в смесях модельного полупроводникового полимера и ряда низкомолекулярных электронных акцепторов.

Проверить возможность переноса заряда с одного акцептора на другой в трёхкомпонентной смеси, состоящей из полупроводникового полимера и двух низкомолекулярных органических акцепторов.

## **Задачи работы**

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

Разработка модели стационарного тушения фотолюминесценции через резонансный перенос энергии в смеси люминесцирующего полупроводникового полимера и энергетического акцептора с учётом переноса энергии между сопряжёнными сегментами полимера.

Создание программы численного моделирования процессов переноса энергии в донорно-акцепторной смеси и проверка разработанной модели.

Измерение стационарного тушения фотолюминесценции в смесях полупроводникового полимера с комплексообразующими акцепторами и производными фуллеренов. Анализ результатов с помощью разработанной модели.

Разработка методики измерения молярных экстинкций изолированных молекул производных фуллеренов в твёрдой фазе и измерение молярной экстинкции опорного акцептора РСВМ.

Измерение спектров фотоиндуцированного поглощения смесей полупроводникового полимера с производными фуллерена при оптическом возбуждении в полосах преимущественного поглощения производных фуллерена и полимера. Оценка эффективности процессов переноса электрона с полимера и дырки с производной фуллерена.

Измерение спектров фотоиндуцированного поглощения в трёхкомпонентной смеси полупроводникового полимера, комплексообразующего акцептора и РСВМ. Проверка возможности переноса электрона с комплексообразующего акцептора на РСВМ в зависимости от их электронного сродства.

### **Защищаемые положения**

1. Механизм резонансного переноса энергии может описать экспериментальные данные по тушению фотолюминесценции в плёнках смесей полупроводникового полимера из класса полипарафениленвиниленов и низкомолекулярного акцептора (тринитрофлуоренона, металлокомплекса фуллерена) в рамках двухпараметрической аналитической модели.

2. Резонансный перенос энергии между сопряжёнными сегментами полупроводникового полимера в плёнках однородных смесей с энергетическим акцептором приводит к уменьшению интенсивности фотолюминесценции полимера не более чем на фактор  $e^2/3$  ( $\approx 2.5$  раза).

3. В трехкомпонентной смеси полупроводникового полимера и двух электронных акцепторов возможен перенос фотовозбужденного электрона с одного акцептора на другой при условии согласования их электронного сродства.

4. В пленках смесей полупроводникового полимера и металлокомплекса фуллерена при оптическом возбуждении любого из них возможен фотоиндуцированный перенос заряда.

## **Научная новизна**

Впервые получены кривые стационарного тушения фотолюминесценции в плёнках смесей полупроводникового полимера поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена] (МЕГ-ПФВ) и акцепторов ТНФ и ДНАХ, а также металлокомплексов фуллеренов  $C_{60}$ .

Предложена аналитическая модель стационарного тушения фотолюминесценции в смеси полупроводникового полимера и энергетического акцептора с учётом процессов переноса энергии между сопряжёнными сегментами полимера.

Впервые получены и исследованы спектры фотоиндуцированного поглощения смесей полупроводникового полимера и металлокомплексов фуллерена при лазерном возбуждении на длинах волн 635 и 532 нм.

Впервые продемонстрирован фотоиндуцированный перенос заряда с одного акцептора на другой в трёхкомпонентной смеси из полупроводникового полимера и двух акцепторов.

## **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 150 страниц основного текста, 53 рисунка, 4 таблицы, 58 формул и 153 библиографических наименования.

Во ВВЕДЕНИИ дается краткое описание проблематики работы, обосновывается актуальность темы, формулируются основные цели работы и защищаемые положения.

В ГЛАВЕ 1 представлен краткий обзор оптических свойств полупроводниковых полимеров и их смесей с электронными и энергетическими акцепторами, а также методы исследования таких смесей с помощью

спектроскопии фотолюминесценции и фотоиндуцированного поглощения. Также в ГЛАВЕ 1 рассмотрены особенности резонансного переноса энергии в смеси люминесцирующего полупроводникового полимера и энергетического акцептора.

В ГЛАВЕ 2 предложена и обоснована модель тушения фотолюминесценции в смеси полупроводникового полимера и энергетического акцептора. Представлены результаты численного моделирования, подтверждающие применимость модели. Предложены направления развития модели.

ГЛАВА 3 посвящена методике и технике эксперимента. В ней описаны экспериментальные установки для спектроскопии фотолюминесценции, поглощения и фотоиндуцированного поглощения пленок полупроводниковых полимеров, методика проведения эксперимента и методики приготовления плёнок смесей полимеров и акцепторов.

В ГЛАВЕ 4 представлены результаты тушения фотолюминесценции пленок смеси полимера МEG-ПФВ с двумя группами акцепторов: образующие комплекс с переносом заряда в основном состоянии с полимером и производные фуллеренов. Также представлены результаты измерения экстинкции азидофуллерена РСВМ в матрице нейтрального полимера, необходимые для проверки правильности оценки теоретических радиусов резонансного переноса энергии с полупроводникового полимера на акцептор.

В ГЛАВЕ 5 представлены результаты спектроскопии фотоиндуцированного поглощения пленок трёхкомпонентной смеси полимера МEG-ПФВ с комплексообразующими акцепторами и азидофуллереном РСВМ. Также представлены данные спектроскопии ФИП двухкомпонентных смесей полупроводникового полимера МEG-ПФВ с РСВМ и металлокомплексами фуллеренов:  $2\text{OsC60PPh}_3$ ,  $\text{OsC70PPh}_3$  и  $\text{IrC60DIOP}$  при возбуждении как полимера, так и акцептора.

В ЗАКЛЮЧЕНИИ сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях:

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2006" (Москва, 12-15 апреля 2006) [52]

Научная молодежная школа в рамках международного оптического конгресса "Оптика XXI век", (Санкт-Петербург, 16-20 сентября 2006) [53]

Пятая Всероссийская научная молодежная школа «Возобновляемые источники энергии», (Москва, 25-26 октября 2006) [54]

Девятнадцатый симпозиум по квантовому преобразованию солнечной энергии (Бад-Хофгастайн, Австрия, 18-23 марта 2007) [55]

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2007" (Москва, 11-14 апреля 2007) [56, 57]

Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике, (Минск, Беларусь, 28 мая – 1 июня 2007) [58]

Международная конференция по применению лазеров в науках о жизни (Москва, 11-14 июня 2007) [59]

Симпозиум по фотонике и лазерам (Москва, 14-17 июня 2007) [60]

Европейский конгресс по перспективным материалам и процессам (Нюрнберг, Германия, 10-13 сентября 2007) [61]

Международная конференция по молекулярным и наноразмерным системам для преобразования энергии (Москва, 1-3 октября 2007) [62-64]

Зимняя научная школа по органической электронике: роль интерфейсов (Планнеральм, Австрия, 26-31 января 2008) [65]

Двадцатый симпозиум по квантовому преобразованию солнечной энергии (Бад-Гаштайн, Австрия, 2-7 марта 2008) [66]

Третий международный симпозиум "Технологии для полимерной электроники" (Радольстадт, Германия, 20-22 мая 2008) [67, 68]

Восьмой международный симпозиум "Функциональные  $\pi$ -электронные системы" (Грац, Австрия, 21-25 июля 2008) [69]

По результатам выступлений опубликованы 18 печатных работ в соответствующих сборниках трудов конференции.

По теме диссертационной работы опубликовано 5 печатных работ в следующих реферируемых журналах: Appl. Phys. Lett. [70], ЖЭТФ [71], J. Pure and Appl. Chem [72], Phys. Rev. B [73], Phys. Chem. Chem. Phys. [74]

# ГЛАВА 1. ФОТОФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОЛИМЕРОВ И ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

## 1.1 Свойства полупроводниковых полимеров

За открытие электропроводящих полимеров в 2000 году Хидеки Ширакаве, Алану Мак-Диармиду и Алану Хигеру была присуждена Нобелевская премия по химии. Ширакава обнаружил способ селективного синтеза цис- и транс-форм полупроводникового полимера полиацетилена, а Хигер и Мак-Диармид предложили способ повышения его проводимости до сравнимой с электропроводностью металлов. Полагают, что такая высокая проводимость является следствием зонной структуры полимера с делокализованными электронными состояниями. Помимо электропроводности в полупроводниковых полимерах обнаружены нелинейные оптические свойства, в частности нелинейность третьего порядка [75]. Всё это является следствием сопряжения валентных  $\pi$ -электронов.

Органические соединения строятся преимущественно из  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей [76], отличающихся формой электронной орбитали. В одиночном атоме s-электрон имеет симметричную шарообразную орбиталь, а p-электрон имеет орбиталь в форме гантели. При образовании ковалентной связи может происходить гибридизация орбиталей, когда форма и энергия орбиталей меняется для достижения более эффективного их перекрытия в молекуле. В полупроводниковых полимерах, основанных на углероде, его орбитали  $sp^2$  гибридизованы, т. е. один p-электрон углерода способен образовывать  $\pi$ -связь с обоими соседними атомами углерода (см. Рис. 6). Это приводит к делокализации  $\pi$ -электронов вдоль цепи полимера. К тому же, перекрытие  $\pi$ -электронных облаков препятствует вращению полимера вокруг его оси, делая молекулу более жесткой.

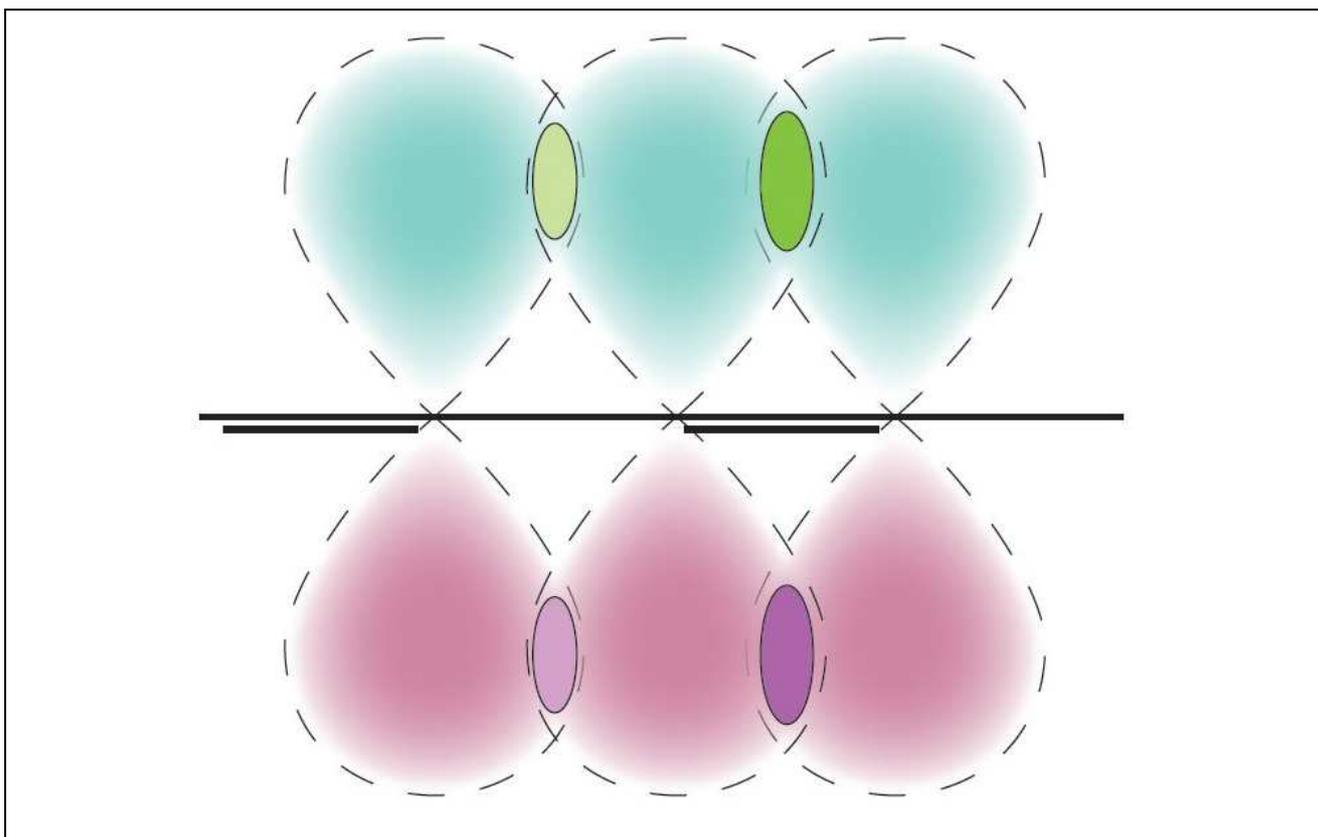


Рис. 6. Делокализация  $\pi$ -электрона вдоль цепи полиацетилена через перекрытие  $\pi$ -орбиталей по обоим сторонам от электронного облака. Степень перекрытия (овалы) может отличаться для двойной и одинарной связи.

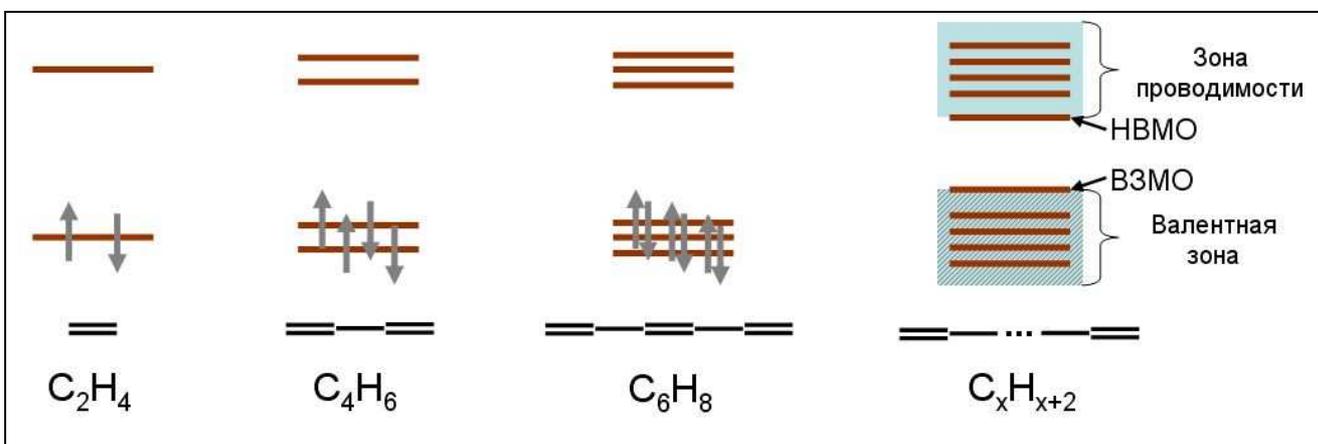


Рис. 7. Образование зонной структуры при наращивании количества звеньев олигомера.

Полупроводниковые полимеры можно рассматривать в рамках зонной модели энергетических уровней. Делокализация  $\pi$ -электронов приводит к расщеплению верхних и нижних энергетических уровней полимера и образованию зон, ширина которых зависит от количества сопряжённых звеньев в цепи (см. Рис. 7). Молекулярная орбиталь, соответствующая нижнему краю

зоны проводимости, называется нижней вакантной молекулярной орбиталью (НВМО), а верхнему краю валентной зоны соответствует верхняя занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО).

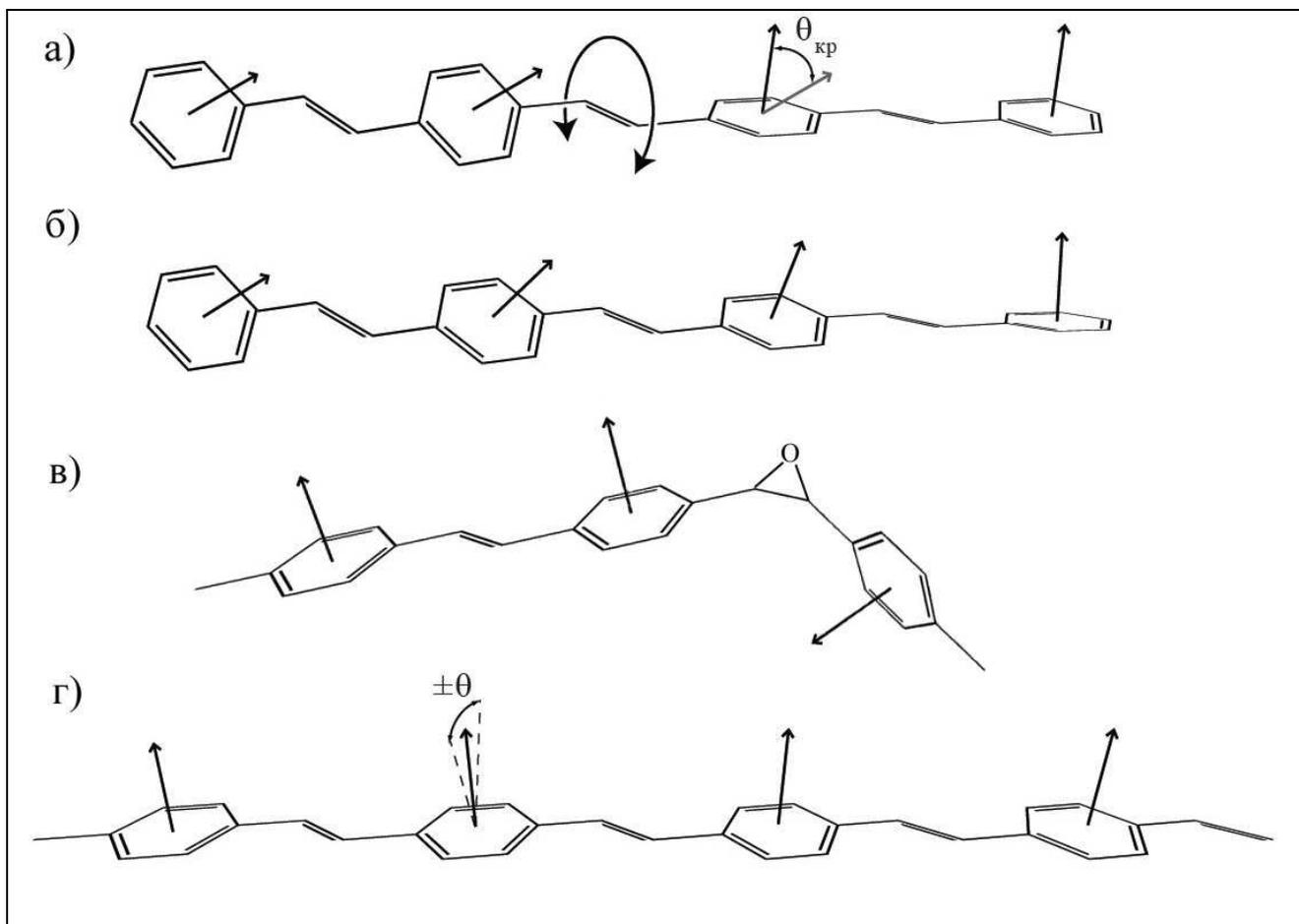


Рис. 8. Виды нарушения  $\pi$ -сопряжения на примере ПФВ. Излом (а), изгиб (б), химический дефект (в), торсионные колебания (г).

При повышении длины сопряжённой цепи с определённого момента ширина оптической щели перестаёт уменьшаться. Одной из существенных причин, ограничивающих ширину оптической щели, может быть нарушение сопряжения в цепи полимера. Часто нарушение сопряжения связано с различными дефектами полимерной цепи, возникающими из-за её сгибов, изломов и нарушения химической структуры (см. Рис. 8). Большинство таких дефектов не разрывает сопряжение, но приводит к его ослаблению и, как следствие, ограничению длины сопряжения (см. Рис. 8а,б,в). Еще одним фактором, влияющим на длину сопряжения, является тепловое колебание звеньев полимерной цепи. Пример тепловых торсионных колебаний изображен

на Рис. 8г. Тепловые колебания приводят к ослаблению сопряжения между каждыми соседними сегментами сопряжённой цепи. Тем самым средняя длина сопряжения уменьшается с ростом температуры [77].

Длина сопряжения проявляется в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) и поглощения. Известно, что оптическая щель олигомеров, содержащих меньшее количество сопряжённых звеньев, шире, чем у более длинных олигомеров [78, 79]. Так как в олигомерах расщепление энергетических уровней недостаточно для формирования зон, то здесь под оптической щелью понимается разница энергий между самым нижним из вакантных дискретных уровней и самым верхним из занятых дискретных уровней. Если сравнивать спектр поглощения олигомеров различной длины и полимера, то спектр поглощения МEG-ПФВ наиболее соответствует спектру поглощения олигомера, содержащего 5 звеньев [80].

Для описания энергетического спектра полупроводниковых полимеров часто используют мультихромофорное представление, где считается, что цепь разбита дефектами на отдельные не сопряжённые между собой сегменты различной длины. Каждый такой сегмент обладает своей оптической щелью, так что спектр поглощения полимера обычно неоднородно уширен. Спектр ФЛ обладает обычно значительно более слабым неоднородным уширением из-за преимущественно однонаправленного резонансного переноса энергии с коротких и средних сопряжённых сегментов на наиболее длинные. Мультихромофорная интерпретация хорошо объясняет деполяризацию ФЛ за счёт резонансного переноса энергии между сопряжёнными сегментами полимера. Однако существует другая интерпретация, связывающая деполяризацию с делокализацией возбуждения вдоль изогнутого сопряжённого сегмента полимерной цепи, возникающего, например, в области цис-дефектов полностью транс-изомерной цепи [44].

При ионизации полупроводникового полимера, например с помощью обратимой электрохимической окислительно-восстановительной реакции,

меняются его оптические [81] и электрические [82] свойства. Согласно одноэлектронной модели Су-Шриффера-Хигера [48, 83], учитывающей деформации сопряжённых сегментов, дополнительные заряды приводят к самолокализованным геометрическим искажениям на цепи полимера. Заряд на полимере вместе с индуцируемым им самолокализованным геометрическим искажением цепи полимера называют поляроном. В результате образования поляронов внутри запрещённой зоны появляются дополнительные уровни, приводящие к появлению дополнительных оптических переходов (см. Рис. 9а). С другой стороны, полагают, что цепь полимера разбита на сопряжённые сегменты конечной длины, к которым зонная интерпретация энергетического спектра вряд ли применима. В этом случае поглощение в оптической щели при допировании можно объяснить с помощью одноэлектронной молекулярной модели даже без привлечения геометрической релаксации после ионизации. Дополнительное поглощение образуется за счёт освобождения и заселения молекулярных орбиталей (см. Рис. 9б).

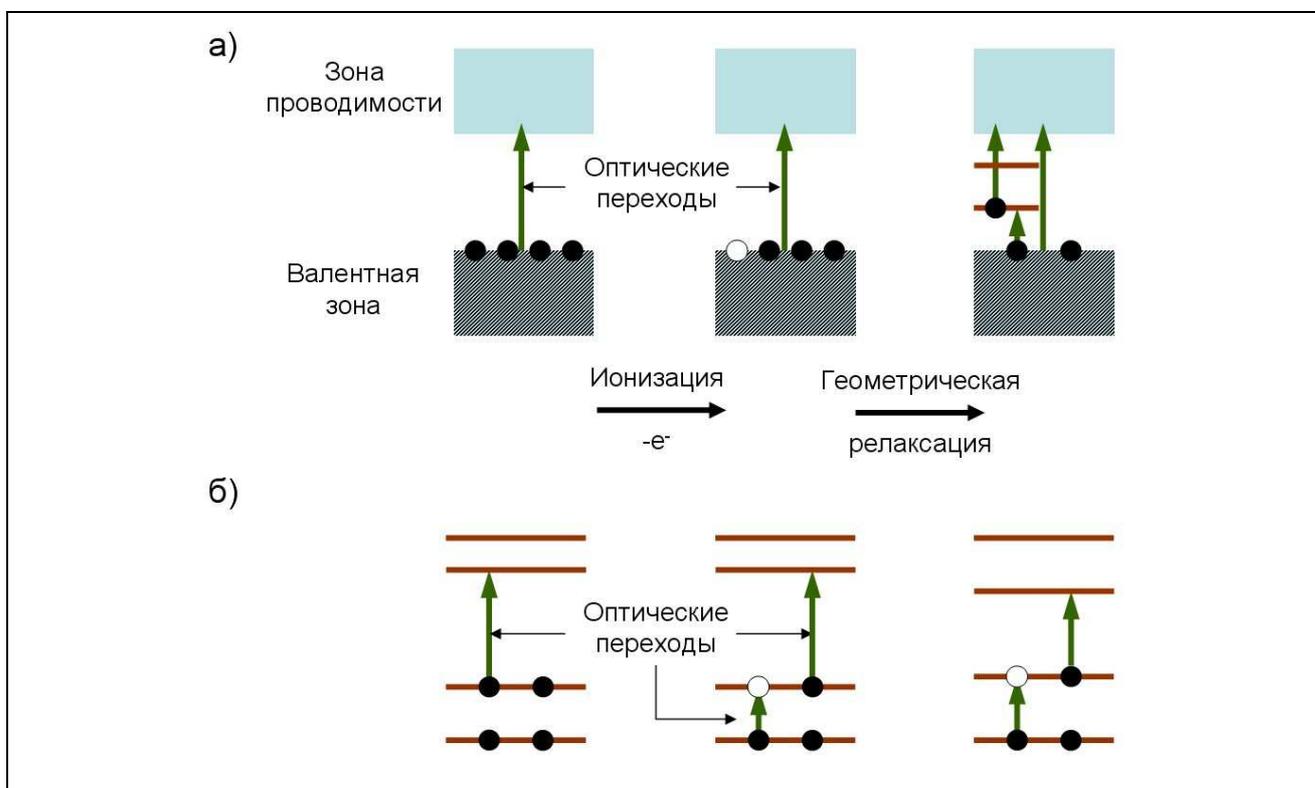


Рис. 9. Интерпретация появления дополнительных полос поглощения при ионизации молекулы полупроводникового полимера в рамках одночастичной зонной (а) и молекулярной моделей (б).

Прямые методы измерения геометрических искажений не позволяют пока проверить справедливость поляронной интерпретации, однако квантово-механическое численное моделирование молекул олигомеров с помощью подхода Хартри-Фока показало формирование локализованных поляронных деформаций полимерной цепи, подтверждающих зонную модель Су-Шриффера-Хигера. Мы будем использовать эту модель для интерпретации полярного поглощения в оптической щели полимера, как наиболее подтверждённую и общепринятую.

Детектирование поляронных состояний по дополнительным полосам поглощения полимера является удобным инструментом определения эффективности разделения зарядов в донорно-акцепторной смеси при оптическом возбуждении, т.к. полосы полярного поглощения находятся в области прозрачности полимера. Однако поглощение в области прозрачности полимера не всегда связано с появлением поляронов. Оно может быть следствием молекулярной природы полимера, оптические свойства которого зависят от дефектов цепи, таких как геометрические искажения или разрыв химических связей. Поглощение и ФЛ с энергиями ниже ширины запрещённой зоны могут быть вызваны также коллективными возбуждениями сопряжённых сегментов при их определённой взаимной ориентации [84, 85]. Такие межцепные состояния служат энергетическими ловушками с большим временем жизни порядка десятков наносекунд. Для детектирования именно полярного поглощения необходимо применять методики нечувствительные к фоновому поглощению образца, например, синхронное детектирование.

Фотовозбуждение сопряжённого сегмента полимера можно рассматривать в рамках нескольких моделей. Наиболее простое рассмотрение предполагает переход электрона из валентной зоны в зону проводимости и образование экситона с энергией связи порядка долей электронвольта. При этом энергия связи экситона трактуется как поправка к разнице энергий граничных молекулярных орбиталей НВМО и ВЗМО и зависит от среднего расстояния

между электроном и дыркой (радиуса экситона). Более сложные модели учитывают многочастичность полимера и трактуют фотовозбуждение в рамках энергий электрона, не используя зонную картину. При этом учёт движения ядер при электронных переходах позволяет учесть геометрическую релаксацию полимерной цепи, приводящую к сдвигу спектра ФЛ относительно спектра поглощения (Рис. 10а). Сначала поглощение приводит к возбуждению различных колебательных состояний полимера, релаксирующих за время порядка 100 фс. После этого происходит структурная релаксация полимера, приводящая к сдвигу уровней полимера [86] и самолокализации экситона, при которой длина делокализации экситона становится меньше длины сопряжённого сегмента. Для коротких сопряжённых сегментов можно считать длину делокализации равной длине сопряжённого сегмента полимера.

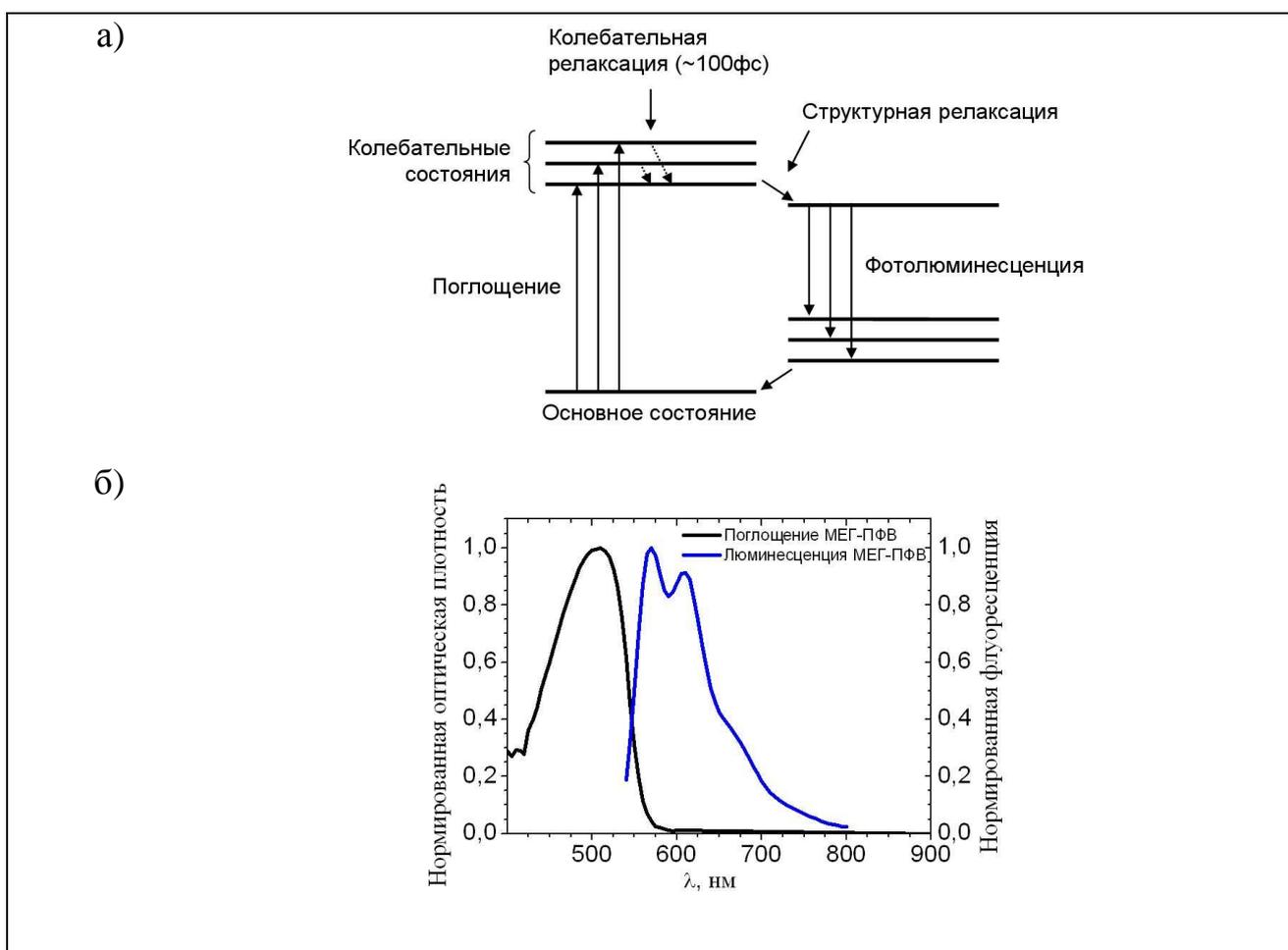


Рис. 10. Релаксация сопряжённого сегмента полимерной цепи при фотовозбуждении: а) схема энергетических уровней, б) спектры поглощения и ФЛ МEG-ПФВ.

На Рис. 10б приведены спектры поглощения и ФЛ полупроводникового полимера МEG-ПФВ. На рисунке видна колебательная структура ФЛ, а также сдвиг ФЛ полимера относительно поглощения. Колебательная структура в поглощении полимера не разрешается. Это связывают с распределением сопряжённых сегментов по ширине оптических щелей, приводящим к неоднородному уширению спектра поглощения. В спектрах ФЛ наблюдается ФЛ только от наиболее низкоэнергетичных сопряжённых сегментов за счёт резонансного переноса энергии в полимере, который будет рассмотрен далее.

Благодаря структурной релаксации при фотовозбуждении в полупроводниковых полимерах формируется система из четырёх энергетических уровней, благоприятная для создания лазеров. Лазерное излучение в полупроводниковых полимерах было предсказано в 2000 году [87] и продемонстрировано в 2002 [88] на сильно люминесцирующем полимере МEG-ПФВ. Благодаря возможности использовать полимеры с различной шириной запрещённой щели, лазеры на полупроводниковых полимерах способны работать в большом диапазоне длин волн.

### ***Оптические свойства МEG-ПФВ***

МEG-ПФВ - наиболее изученный сильнолюминесцирующий полупроводниковый полимер. Структурная формула его звена изображена на Рис. 2а. Звено полимера состоит из сопряжённой части и боковой группы, обеспечивающей растворимость. В твёрдой фазе полимер может образовывать частично кристаллические структуры. Рентгеноструктурный анализ таких структур показал, что боковые группы полимера придают ему форму полосы шириной около 26 Å и толщиной около 4 Å [89, 90]. Период цепи составляет 6.5 Å.

МEG-ПФВ обладает поглощением и люминесценцией в видимом оптическом диапазоне (см. Рис. 10б). Из спектров поглощения МEG-ПФВ легко оценить ширину оптической щели полимера, составляющую около 2 эВ. Плёнка толщиной в 60 нм имеет оптическую плотность около 0.8 на длине

волны 532 нм [91]. Квантовый выход ФЛ в плёнках, приготовленных методом полива, составляет ~20%, а в растворе - ~30% [92].

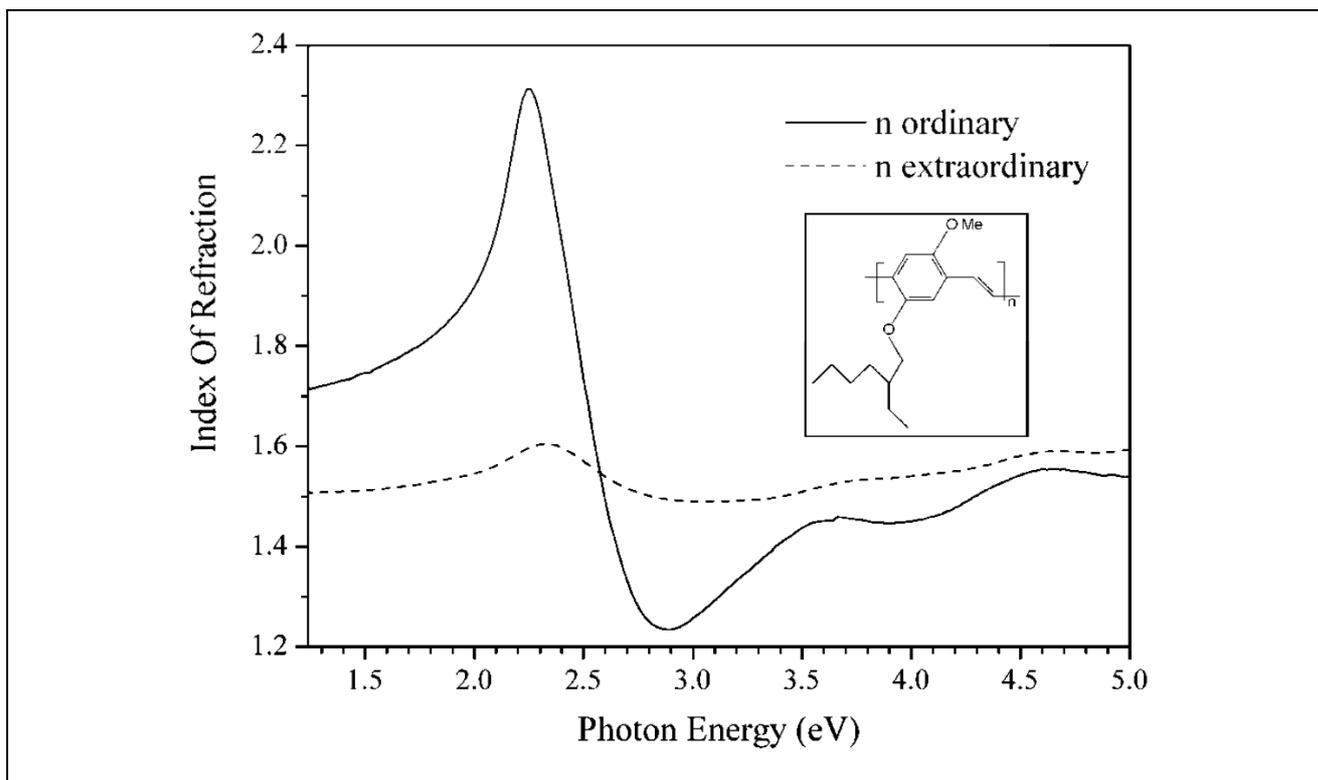


Рис. 11. Спектр показателя преломления плёнки МEG-ПФВ для поляризации направленной в плоскости плёнки ( $n$  ordinary) и перпендикулярно к ней ( $n$  extraordinary) из работы [93].

Плёнки полупроводниковых полимеров, получаемые из растворов, обычно оптически анизотропны. Так на Рис. 11 показаны спектры показателя преломления плёнки МEG-ПФВ из работы [93] для излучения с поляризацией в плоскости подложки (обыкновенная волна) и перпендикулярно ей (необыкновенная волна). Считается, что цепи полимера лежат преимущественно в плоскости подложки, и известно, что основной дипольный момент перехода направлен вдоль полимерной цепи. Показатель преломления в спектральной области ФЛ и поглощения играет важную роль для процесса резонансного переноса энергии (см. пункт 1.3).

## 1.2 Донорно-акцепторные смеси

В данном разделе рассмотрим фотофизические свойства смесей полупроводникового полимера МEG-ПФВ с различными электронными

акцепторами. Создание донорно-акцепторного гетероперехода необходимо для эффективной диссоциации экситона и разделения зарядов. Такая диссоциация происходит только на донорно-акцепторном интерфейсе. Экситоны, образованные вне интерфейса, способны мигрировать в полимере и достичь гетероперехода. Средняя длина миграции составляет величину около 10 нм. При этом средняя длина поглощения полупроводникового полимера – около 100 нм. Таким образом, планарный гетеропереход (см. Рис. 12а) является неэффективным, т.к. только малая часть поглощенных фотонов (около 10%) сможет дать вклад в фототок. Эту проблему удалось преодолеть за счёт создания объёмного гетероперехода [94], т.к. при этом достигается наибольшая площадь интерфейса между фазами донора и акцептора (см. Рис. 12б). Это в свою очередь сокращает расстояние, которое должен пройти экситон для диссоциации на интерфейсе. Небольшая часть разделённых зарядов в объёмном гетеропереходе может попасть на изолированную область акцептора или донора. В этом случае заряды не способны достичь электродов и преимущественным каналом релаксации для них будет безызлучательная рекомбинация.

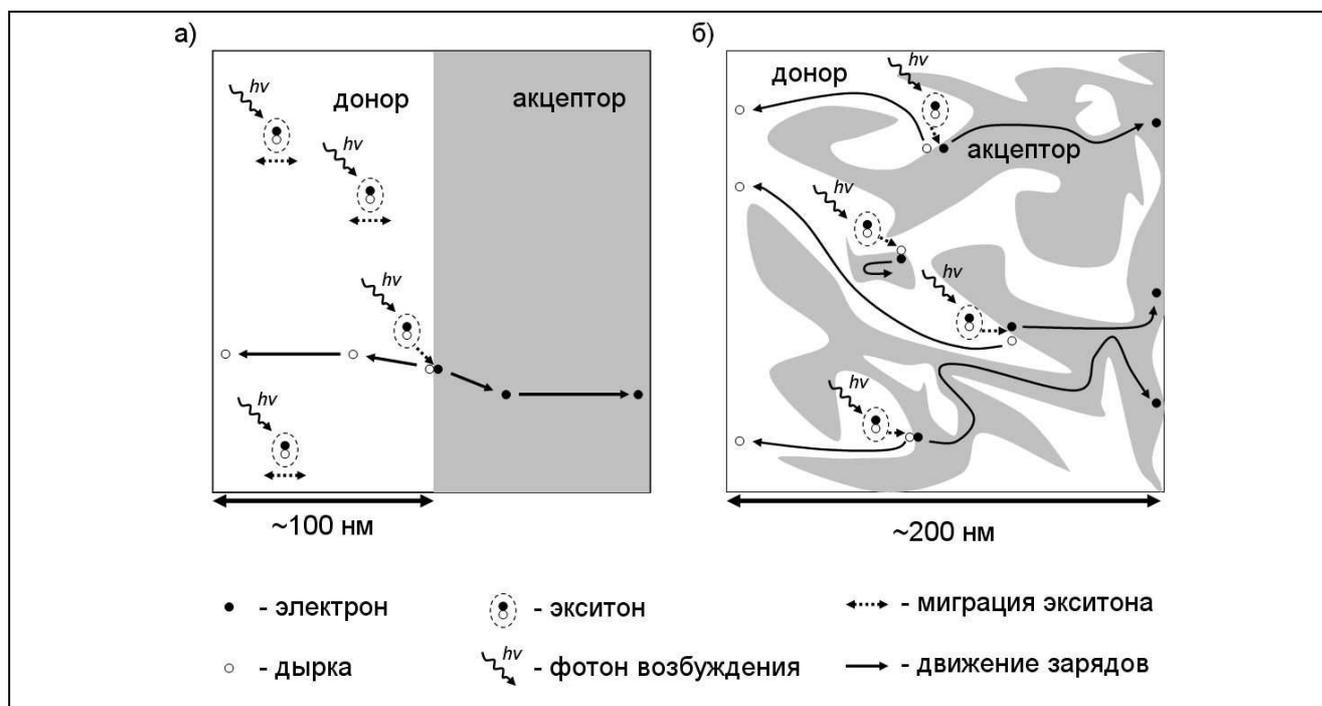


Рис. 12. Диссоциация экситонов и движение разделённых зарядов в случае планарного (а) и объёмного (б) гетероперехода.

Для создания объёмного гетероперехода используются способы приготовления смеси, когда оба вещества растворяются по отдельности, получившиеся растворы смешиваются, а затем растворитель удаляется. Из наиболее распространённых способов приготовления выделим метод полива и центрифугирования. В методе полива раствор донорно-акцепторной смеси наносится на подложку и высыхает в нормальных условиях в течение нескольких часов. В методе центрифугирования подложка раскручивается и раствор формирует на поверхности подложки тонкую плёнку толщиной под действием сил поверхностного натяжения. При этом высыхание достигается за времена порядка минуты. Такое существенное различие скорости высыхания приводит к разной степени агрегации компонент смеси. Чем быстрее высыхание, тем меньше вероятность агрегации. Агрегацию можно стимулировать с помощью нагрева. Было показано, что термическая обработка плёнок смеси поли(3-гексилтиофена) (РЗНТ) и РСВМ, приготовленных методом центрифугирования, приводит к укрупнению наноструктуры компонент смеси [17]. Таким образом, степень разделения фаз донора и акцептора можно оценить сравнивая свойства плёнок смесей, приготовленных разными методами.

### ***Производные фуллеренов***

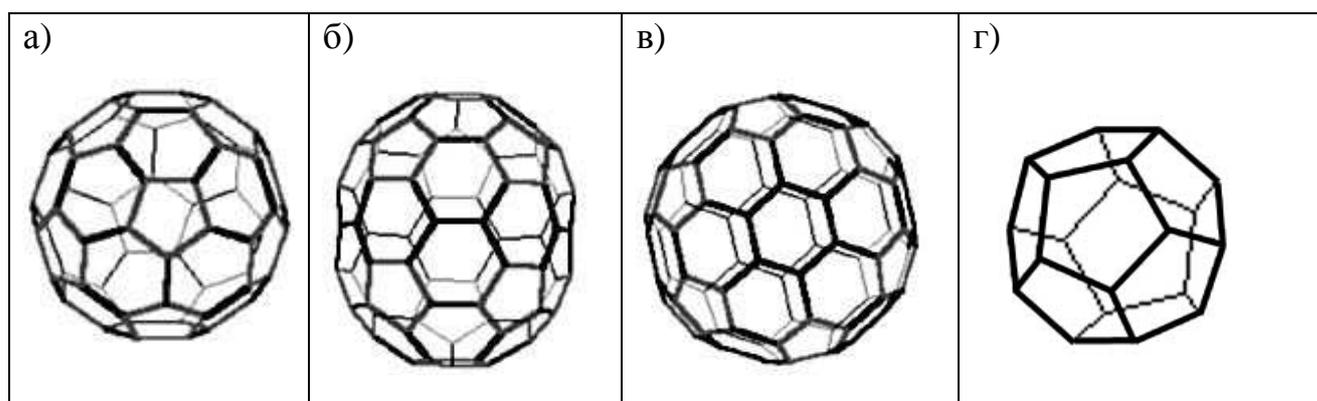


Рис. 13. Структура различных фуллеренов: а)  $C_{60}$ , б)  $C_{70}$ , в)  $C_{84}$ , г)  $C_{20}$

Фуллерен, открытый в 1985 году [95], представляет собой сферообразную структуру, в узлах которой расположены атомы углерода (см. Рис. 13). Существуют различные формы фуллерена, отличающиеся количеством

образующих их атомов углерода:  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{20}$  (см. Рис. 13). При этом  $C_{60}$  является наиболее распространённым видом фуллерена.

Фуллерены зарекомендовали себя как эффективные акцепторы в смесях с полупроводниковыми полимерами, где эффективность диссоциации электрон-дырочных пар превышает 90% [96]. Фуллерены являются сильными электронными акцепторами благодаря высокому сродству к электрону. В частности, фуллерен  $C_{60}$  способен принимать на себя до 6 электронов [13]. Другим важным для фотовольтаики свойством фуллерена является высокая подвижность зарядов. Фуллерен обладает шарообразной симметричной структурой, окружённой  $\pi$ -сопряжёнными молекулярными орбиталями. При контакте молекулярные орбитали фуллеренов перекрываются, обеспечивая делокализацию электрона по фазе акцептора.

Применению фуллерена в качестве акцептора в смеси с полупроводниковым полимером препятствует его низкая растворимость в органических растворителях, не позволяющая сделать плёнку с достаточно мелкомасштабным разделением фаз донора и акцептора. Проблему низкой растворимости удаётся решить за счёт присоединения к фуллерену различных адендов (боковых групп). Наиболее изученной растворимой производной фуллерена является метанофуллерен РСВМ (Рис. 14а). В смеси полимера с этим акцептором было получено наилучшее КПД для полимерных солнечных фотоэлементов с одним активным слоем. При этом рекордные значения КПД были достигнуты именно за счёт улучшения морфологии смеси [17, 43].

Присоединение адендов к фуллерену приводит к снижению подвижности зарядов за счёт ухудшения контакта между фуллереновыми сферами. Известно, что РСВМ обладает существенно более низкой подвижностью зарядов нежели  $C_{60}$ , хотя она остаётся достаточной для эффективного транспорта зарядов до электродов [97, 98].

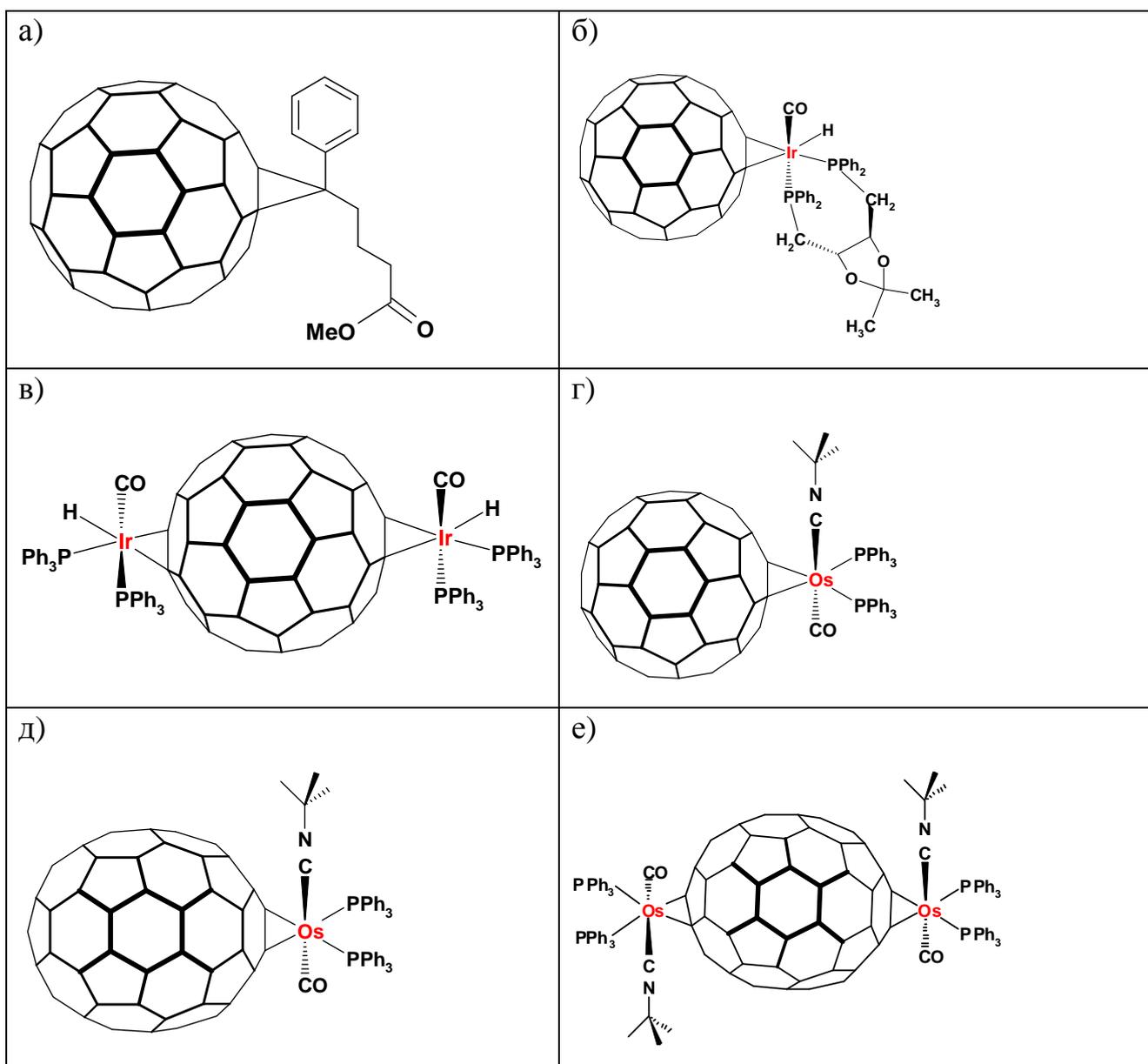


Рис. 14. Структура некоторых растворимых соединений фуллерена: а) PCBM, б) IrC<sub>60</sub>DIOP, в) diIrC<sub>60</sub>PPh<sub>3</sub>, г) OsC<sub>60</sub>PPh<sub>3</sub>, д) OsC<sub>70</sub>PPh<sub>3</sub>, е) diOsC<sub>70</sub>PPh<sub>3</sub>.

В данный момент КПД органических фотоэлементов ограничено двумя основными факторами: поглощением лишь малой части солнечного спектра (см. Рис. 4) и низким напряжением холостого хода (см. Рис. 3). Поглощение донорно-акцепторной смеси можно расширять за счёт модификации или замены полупроводникового полимера, а также за счёт добавления акцептора с поглощением в красной и ИК области спектра. Низкое напряжение холостого хода является следствием слишком высокого электронного сродства акцептора (см. Рис. 3).

Перспективной модификацией фуллерена является присоединение к фуллереновой сфере функциональной группы, содержащей атом металла, и лиганда, обеспечивающего растворимость в различных органических растворителях (Рис. 14б,в,г,д,е). В таком металлокомплексе происходит перенос электронной плотности с металла на фуллерен, что понижает его сродство к электрону. Это может повысить напряжение холостого хода [18]. Также, функциональная группа может нарушать симметрию фуллерена и приводить к усилению поглощения запрещённых оптических переходов, увеличивая поглощение донорно-акцепторной смеси [72]. Поглощение акцептора будет давать вклад в фототок только в случае последующего разделения зарядов через перенос дырки с фуллерена на полимер (см. Рис. 15). Электронное сродство акцептора, в свою очередь, должно оставаться достаточно высоким для эффективной диссоциации экситонов (см. Рис. 15).

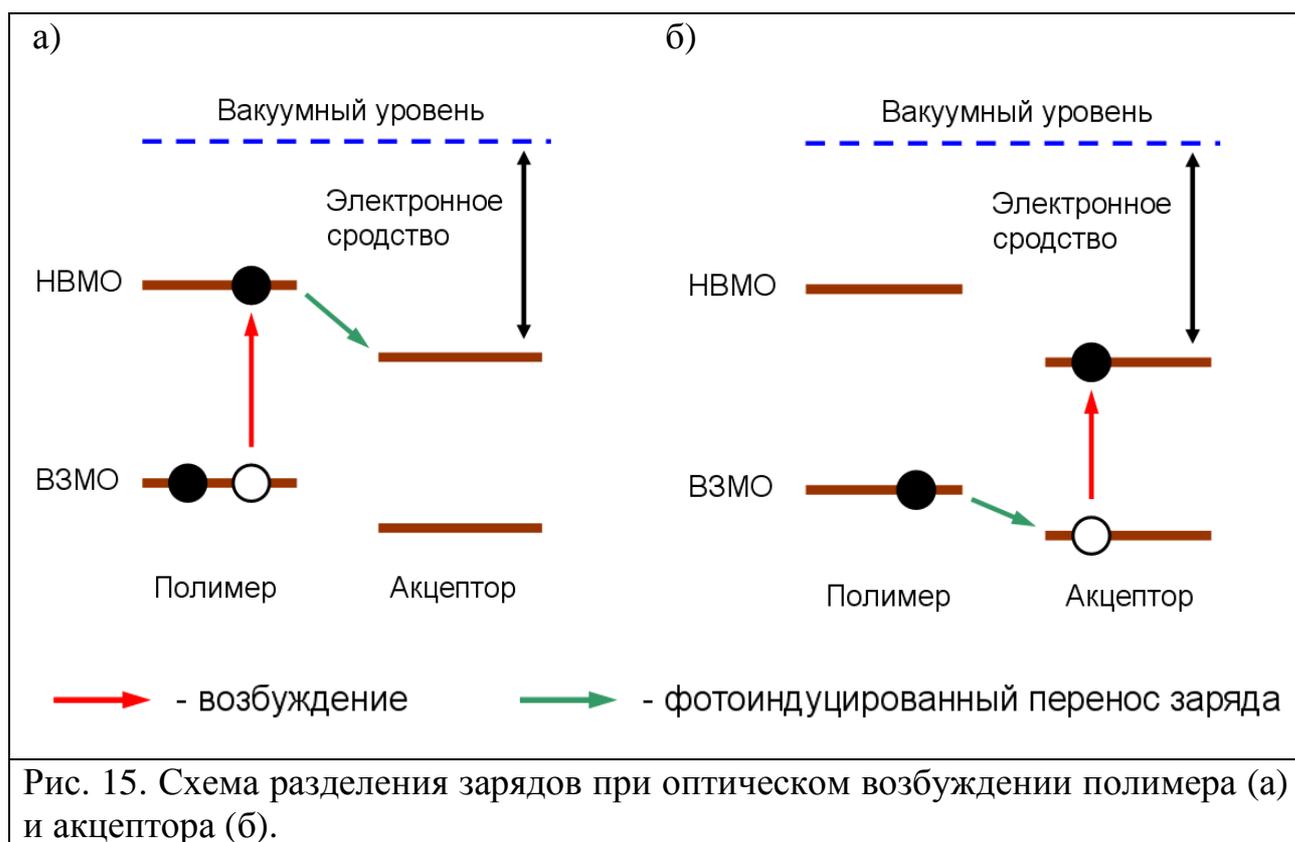


Рис. 15. Схема разделения зарядов при оптическом возбуждении полимера (а) и акцептора (б).

Для получения наиболее устойчивых металлокомплексов фуллеренов используют металлы платиновой группы, такие как осмий, иридий, платина, палладий. В качестве лиганда, обеспечивающего растворимость, используется

трифенилфосфин ( $\text{PPh}_3$ ) или DIOP. В качестве фуллереновой основы можно использовать как  $\text{C}_{60}$ , так и высшие фуллерены, в частности  $\text{C}_{70}$ . Было показано, что у фуллеренов  $\text{C}_{70}$  и  $\text{C}_{84}$  поглощение в красной и ИК областях спектра значительно превосходит поглощение  $\text{C}_{60}$  [99], что должно положительно сказаться на эффективности светосбора композита полимер-фуллерен. Количество функциональных групп, содержащих металлы, можно варьировать. Так, при добавлении второго металлофрагмента к фуллерену, наблюдалось дополнительное увеличение поглощения (Рис. 16а) [100]. Также было показано [100], что тип лиганда (DIOP или  $\text{PPh}_3$ ) не оказывает заметного влияния на спектр поглощения металлокомплекса фуллерена (Рис. 16б). Тем не менее, тип лиганда может влиять на свойства контакта фуллереновой сферы с полимером, что может сказаться на эффективности фотоиндуцированного переноса заряда между ними.

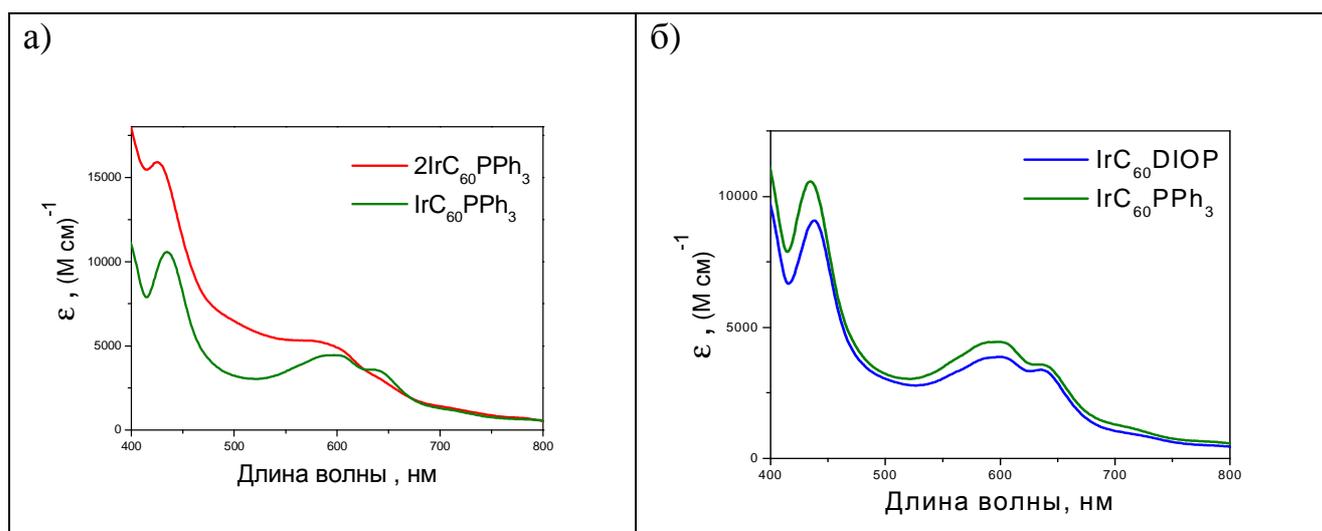


Рис. 16. Экстинкции металлокомплексов фуллерена, измеренные в толуоле, для одного и двух металлокомплексных фрагментов платиновой группы (а) и различных лигандов (б) [101]

### ***Комплекс с переносом заряда***

Известно, что в смеси некоторых сопряженных молекул и электронных акцепторов (молекул с высоким сродством к электрону) может образовываться слабый межмолекулярный донорно-акцепторный комплекс с переносом заряда (КПЗ) в основном электронном состоянии [22, 25, 102-104]. Свойства слабого комплекса хорошо описываются в рамках модели Малликена [105],

предполагающей суперпозицию волновых функций компонент комплекса. В рамках этой модели волновая функция основного состояния  $N$  пары донор (D) и акцептор (A) записывается следующим образом:

$$\psi_N = a\psi_0(A, D) + b\psi_1(A^-, D^+) + \dots, \quad b \ll a \quad (1.1)$$

где,  $a, b$  - константы,  $\psi_0$  - волновая функция невзаимодействующих компонент,  $\psi_1$  - волновая функция соответствующая переносу заряда от донора к акцептору. При поглощении света происходит дальнейший перенос электрона с донора на акцептор. Такое возбуждённое состояние согласно модели Малликена описывается следующей волновой функцией:

$$\psi_E = a^* \psi_1 + b^* \psi_0 + \dots \quad (1.2)$$

где  $a^* \approx a$  и  $b^* \approx b$ .

Таким образом, когда  $b \neq 0$ , между донором и акцептором образуется слабая межмолекулярная связь и появляется новый канал фотовозбуждения при поглощении в полосу КПЗ. Граничные молекулярные орбитали полимера (донора), акцептора и КПЗ изображены на Рис. 17. Из рисунка видно, что разница между граничными молекулярными орбиталями комплекса меньше чем у донора, что позволяет поглощать свет в красной области спектра внутри оптической щели полупроводникового полимера.

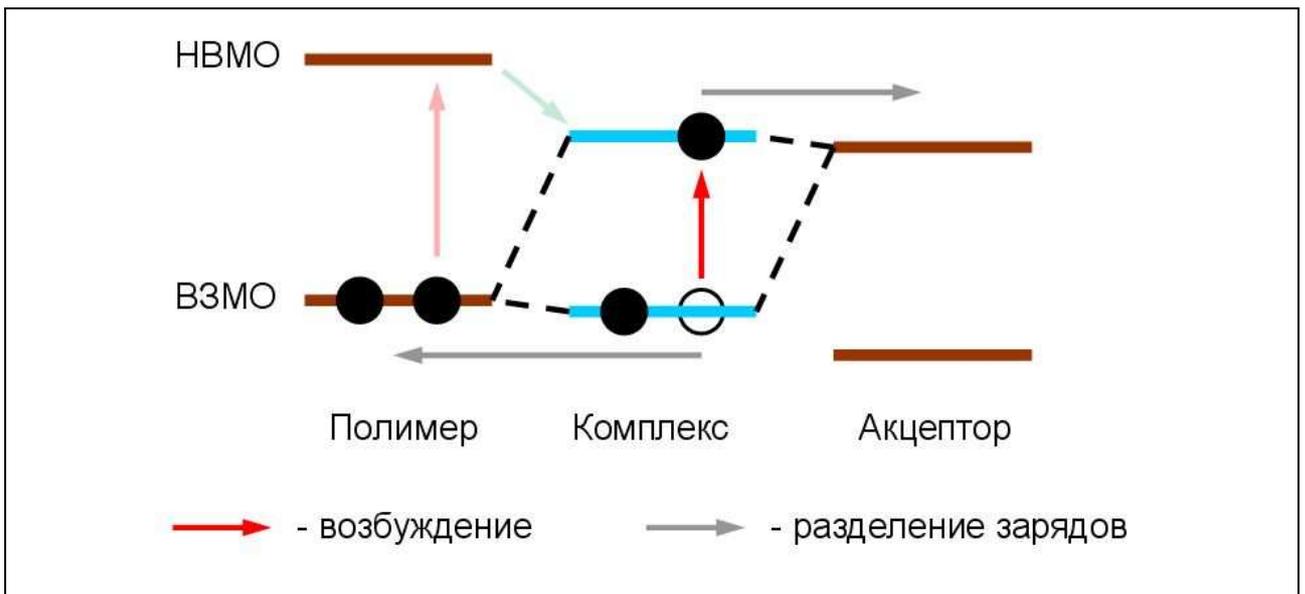


Рис. 17. Схема граничных молекулярных орбиталей при образовании комплекса с переносом заряда в основном состоянии.

Стоит обратить внимание, что поглощение в полосе комплекса формально приводит к мгновенному разделению зарядов (ионизации молекул донора и акцептора), в отличие от разделения зарядов в результате фотоиндуцированного переноса заряда (см. Рис. 15а). Таким образом, разделение зарядов при поглощении комплексом не требует миграции экситона, образованного на доноре или акцепторе, до гетероперехода.

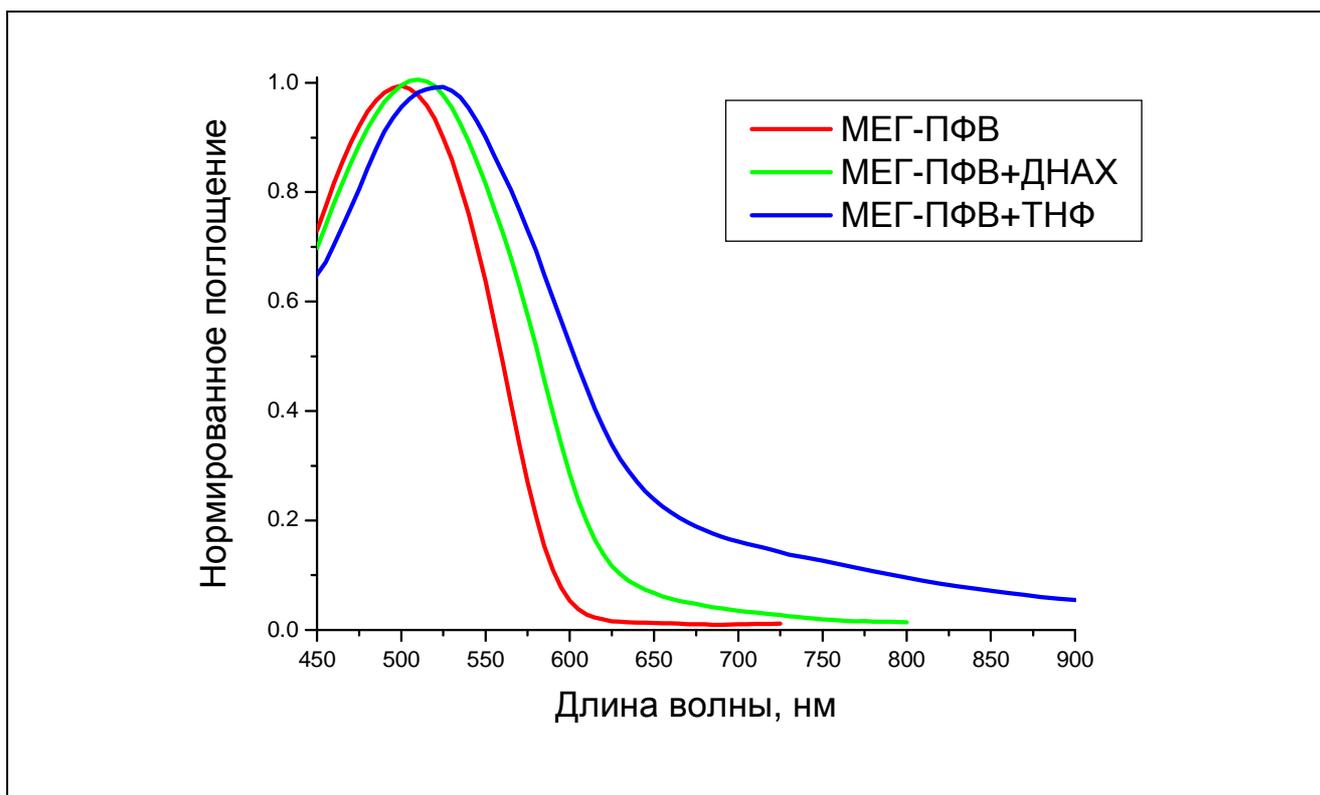
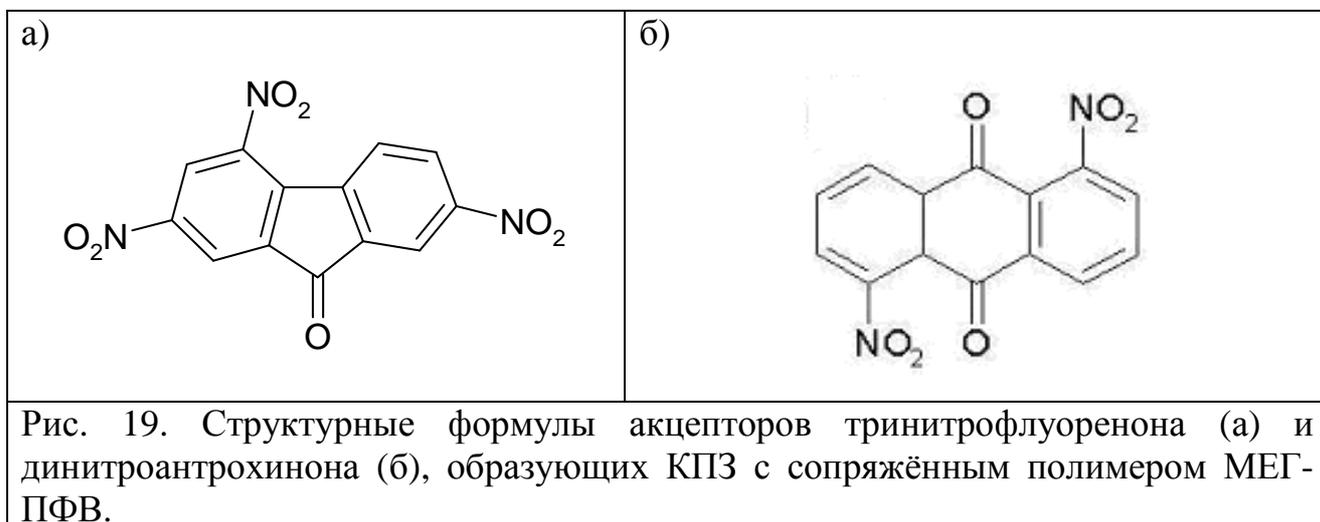


Рис. 18. Спектры поглощения плёнок чистого полупроводникового полимера МЕГ-ПФВ и его смесей с комплексообразующими акцепторами ТНФ и ДНАХ. [91]

Образование комплекса приводит к появлению новой полосы поглощения, незначительно меняя исходное поглощение донора и акцептора. Это видно из Рис. 18, где представлены спектры поглощения чистого полупроводникового полимера МЕГ-ПФВ и его смесей с комплексообразующими акцепторами тринитрофлуореноном (ТНФ) и динитроантрохиноном (ДНАХ), поглощающими свет в ультрафиолетовом диапазоне спектра. Структурные формулы ТНФ и ДНАХ представлены на Рис. 19.

Взаимодействие донора и акцептора в основном электронном состоянии может негативно сказываться на эффективности разделения зарядов с большим

временем жизни за счёт усиления геминальной рекомбинации. Препятствующим рекомбинации фактором может быть эффективная делокализация зарядов по фазам донора и акцептора. Таким образом, общая эффективность разделения зарядов зависит от типов донора и акцептора, а также от морфологии плёнки.



Образование КПЗ может способствовать хорошему перемешиванию компонент смеси за счёт образования связи между донором и акцептором [29]. Это важно при использовании в смеси акцепторов, склонных к кластеризации при удалении растворителя. Кластеризация приводит к появлению кристаллов акцептора и крупных областей с обеднённым содержанием акцептора, где разделение зарядов идёт неэффективно. При мелкомасштабном перемешивании фаз донора и акцептора (на молекулярном масштабе) разделение зарядов идёт эффективно, но ухудшаются транспортные свойства смеси и увеличивается рекомбинация. Полагают, что оптимальный размер разделения фаз составляет величину порядка десяти нанометров [18]. Тем не менее, получение мелкомасштабного разделения фаз предпочтительно, т.к. масштаб обычно можно укрупнить с помощью термического отжига [17].

Недавно было показано, что РСВМ, являющийся наиболее изученным и успешно применяющимся для задач фотовольтаики акцептором, образует КПЗ в основном состоянии с производной ПФВ [28] и другими полупроводниковыми полимерами [106, 107]. Образование такого комплекса

может быть одной из причин высокой эффективности органических батарей, содержащих этот акцептор, хотя свойства комплекса в этих смесях слабо выражены (см. Рис. 20).

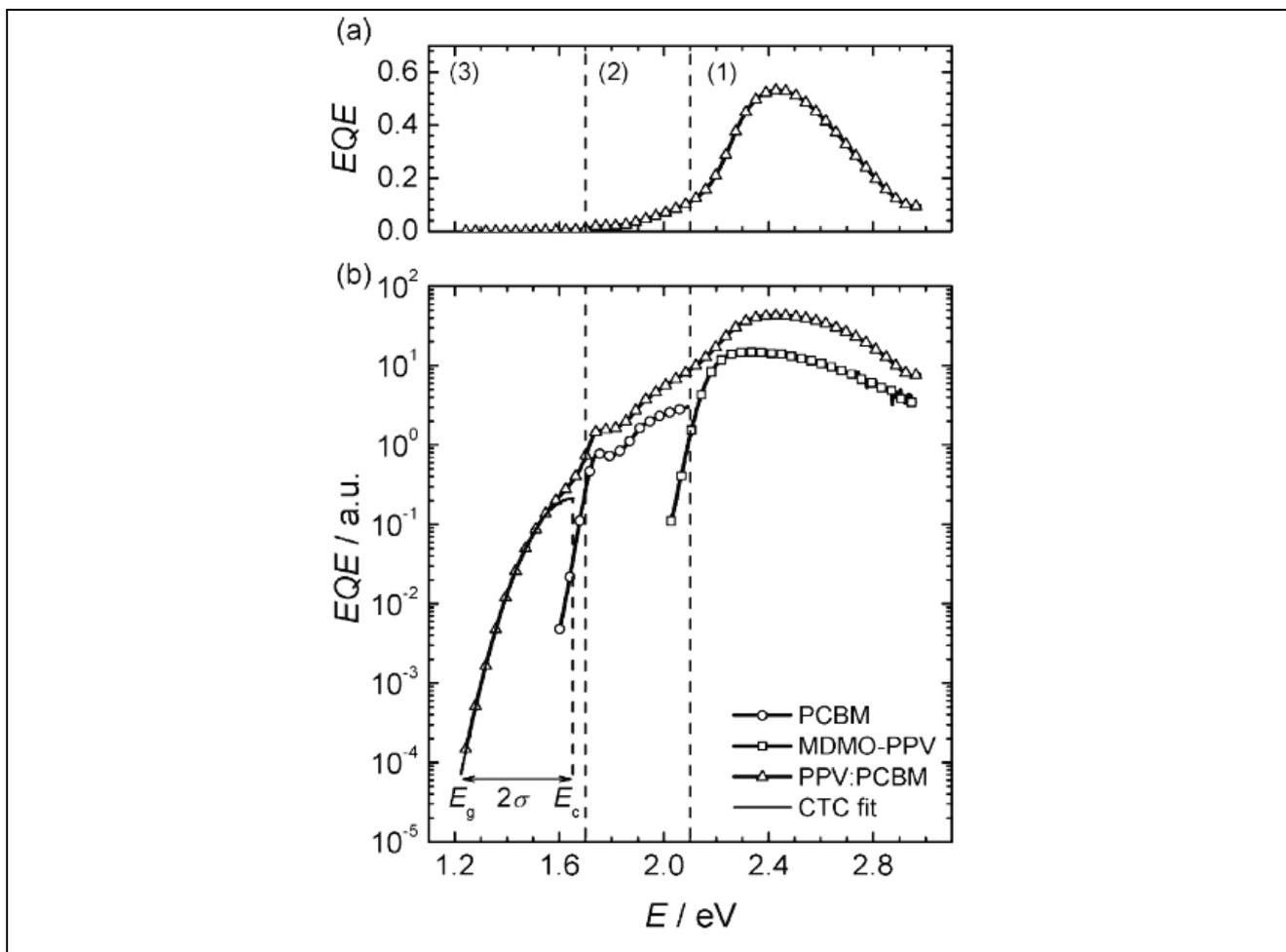


Рис. 20. Внешняя квантовая эффективность производной ПФВ (MDMO-PPV), РСВМ и их смеси в отношении 1:4 в линейной шкале (а) и в логарифмической шкале (b) из работы [28]. Линия представляет собой аппроксимацию гауссовой кривой поглощения в полосе комплекса с переносом заряда (СТС).

Таким образом, донорно-акцепторные смеси с образованием комплекса с переносом заряда выступают актуальным объектом для органической фотовольтаики, т.к. они позволяют расширять спектр поглощения смеси в красную область, оптимизировать перемешивание фаз смеси и разделять заряды при фотовозбуждении в полосе поглощения комплекса без предварительной миграции экситона до гетероперехода.

### 1.3 Резонансный перенос энергии

В середине прошлого века немецкий физик Теодор Фёрстер показал, что возможен безызлучательный перенос энергии между двумя молекулами, находящимися на небольшом расстоянии (обычно менее 10 нм) [46]. Этот процесс играет важную роль в целом ряде процессов в природе, например таких как фотосинтез, где формируются молекулярные каналы передачи энергии от хромофоров к накопителю. Фёрстеровский резонансный перенос энергии основан на резонансном диполь-дипольном взаимодействии двух молекул, одна из которых (S) испускает виртуальный фотон, а другая (A) его поглощает. Скорость переноса энергии от S к A, находящихся на расстоянии  $r$  равна [108]:

$$\nu(r) = \frac{9000 \ln 10 \cdot k^2 Q_d}{128 \tau \pi^5 n^4 N r^6} \int_0^{\infty} f_s(\nu) \cdot \varepsilon_A(\nu) \cdot \frac{d\nu}{\nu^4} \quad (1.3)$$

где  $\tau$  — время затухания люминесценции одиночного люминофора S (молекулы, сопряженного сегмента полимера),  $n$  — показатель преломления среды,  $N$  — число Авогадро,  $\varepsilon_A(\nu)$  — молярная экстинкция акцептора энергии A,  $f_s(\nu)$  — спектр люминесценции люминофора S, нормированный по площади на единицу в шкале волновых чисел,  $Q_d$  - квантовый выход люминесценции люминофора, а  $k = \cos \varphi_{S,A} - 3 \cdot \cos \varphi_S \cdot \cos \varphi_A$  - параметр ориентации. Параметр ориентации зависит от углов:  $\varphi_{S,A}$  - угол между векторами дипольных моментов перехода,  $\varphi_S$  и  $\varphi_A$  углы между дипольным моментом перехода соответствующей молекулы и вектором  $S \rightarrow A$ . На Рис. 21 изображены различные ориентации векторов дипольных моментов и соответствующие им значения параметра  $k$ . В системах с неупорядоченными ориентациями дипольных моментов перехода обычно пользуются усреднённым значением квадрата параметра ориентации  $\langle k^2 \rangle = \frac{2}{3}$ .

Модель Фёрстера развита для люминофоров и хромофоров в растворе, т.е. оптически изотропной среде со слабо зависящим от длины волны показателем преломления. Тем не менее, эта модель широко используется для описания

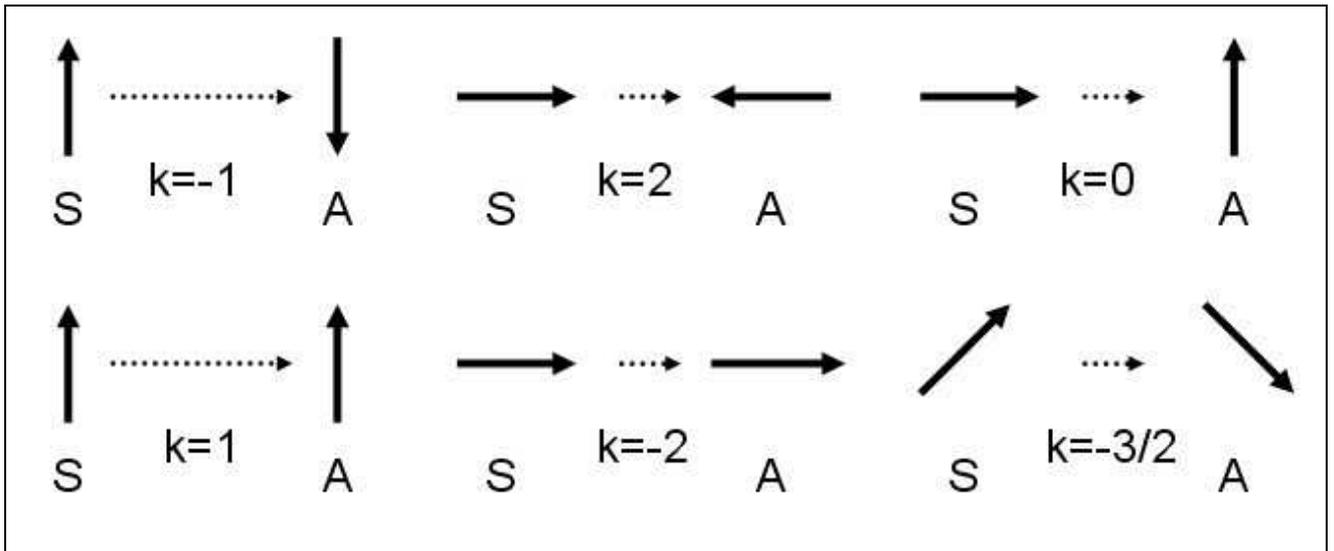


Рис. 21. Примеры различных ориентаций дипольных моментов перехода люминофора и хромофора и соответствующие значения параметров ориентации.

процессов переноса энергии в плёнках полупроводникового полимера, обладающего сильно меняющимся и анизотропным спектром показателя преломления вблизи края поглощения (см. Рис. 11). Неоднородность спектра показателя преломления можно учесть с помощью следующего представления для скорости переноса энергии [109]:

$$v(r) = \frac{9000 \ln 10 \cdot k^2 Q_d}{128 \pi^5 N r^6} \int_0^{\infty} \frac{f_S(\nu) \cdot \epsilon_A(\nu)}{n(\nu)^4} \cdot \frac{d\nu}{\nu^4} \quad (1.4)$$

Анизотропия показателя преломления полупроводникового полимера усложняет расчёт, т.к. необходимо знать ориентацию полимерных цепей между люминофором и хромофором. В плёнке полимер МEG-ПФВ, имеющий форму ленты, наиболее вероятно будет уложен в плоскости плёнки [93]. Боковые группы полимера, расположенные на торцах ленты, препятствуют тесному контакту молекул. Таким образом, перенос энергии преимущественно будет происходить перпендикулярно плёнке (эффективный спектр показателя преломления для таких переходов изображён на Рис. 11 сплошной линией) и вдоль молекул полимера.

Для упрощения записи обычно вводят специальную переменную – радиус Фёрстера:

$$r_F^6 = \frac{9000 \ln 10 \cdot k^2 Q_d}{128 \pi^5 N} \int_0^\infty \frac{f_S(\nu) \cdot \varepsilon_A(\nu)}{n(\nu)^4} \cdot \frac{d\nu}{\nu^4}, \quad \nu(r) = \frac{1}{\tau} \frac{r_F^6}{r^6} \quad (1.5)$$

Этот радиус ограничивает область тех расстояний, переход на которые более вероятен, чем люминесценция. Характерные значения радиуса Фёрстера при значительном перекрытии спектров обычно достигают нескольких нанометров [108].

Известно выражение для скорости переноса энергии, где вместо волновых чисел используются длины волн [108]:

$$\nu(r) = \frac{9000 \ln 10 \cdot k^2 Q_d}{128 \tau \pi^5 n^4 N r^6} \int_0^\infty f_S(\lambda) \cdot \varepsilon_A(\lambda) \cdot \lambda^4 d\lambda \quad (1.6)$$

при этом нормировка спектра люминесценции должна проводиться в шкале длин волн.

Рассмотрим выражение (1.6) подробнее. Будем выражать молярную экстинкцию  $\varepsilon_A(\nu)$  в естественных единицах ( $\text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{литр}$ ), а длины волн  $\lambda$  - в нанометрах. Тогда из условия нормировки

$$1 = \int_0^\infty f_S(\lambda) d\lambda \quad (1.7)$$

следует, что спектр люминесценции  $f_S(\lambda)$  должен быть выражен в обратных нанометрах ( $\text{нм}^{-1}$ ). Корректный учёт всех размерностей приводит к следующему выражению для радиуса Фёрстера:

$$r_F^6 = 0.0879 \frac{k^2 Q_d}{n^4} \int_0^\infty f_S(\lambda) \cdot \varepsilon_A(\lambda) \cdot \lambda^4 d\lambda \quad (1.8)$$

В литературе используется другой коэффициент [108]:  $8.79 \cdot 10^{-5}$ . Различие в 1000 раз можно компенсировать, записав формулу для радиуса Фёрстера (1.5) с другим коэффициентом:

$$r_F^6 = \frac{9 \ln 10 \cdot k^2 Q_d}{128 \pi^5 N} \int_0^\infty \frac{f_S(\nu) \cdot \varepsilon_A(\nu)}{n(\nu)^4} \cdot \frac{d\nu}{\nu^4} \quad (1.9)$$

Этой формой мы и будем пользоваться при дальнейших расчётах.

Перенос энергии с высокоэнергетических состояний на низкоэнергетические возможен всегда. Перенос с повышением энергии подчиняется распределению Больцмана:

$$v(E_S, E_A, r, T) = \frac{1}{\tau} \cdot \left( \frac{r_F}{r} \right)^6 \cdot \begin{cases} 1 & , E_A \leq E_S \\ \exp\left(-\frac{E_A - E_S}{k_b T}\right) & , E_A > E_S \end{cases} \quad (1.10)$$

где расстояние между S с энергией  $E_S$  и A с энергией  $E_A$  равно  $r$ ,  $T$  - температура, а  $k_b$  — константа Больцмана.

В полупроводниковых полимерах перенос энергии играет важную роль. Как уже было сказано, полупроводниковые полимеры принято представлять в виде совокупности сопряжённых сегментов с различными ширинами оптической щели. Это означает, что перенос энергии будет идти преимущественно с понижением энергии от коротких сопряжённых сегментов к длинным. Полагают [85], что за время порядка одной пикосекунды после возбуждения экситон за счёт резонансного переноса энергии переходит на наиболее длинный сегмент в ближайшем окружении и снижает тем самым свою энергию до минимума [110, 111]. Далее, в течение времени жизни экситона, составляющего несколько сотен пикосекунд, происходят редкие изоэнергетические переходы по механизму резонансного переноса энергии (см. Рис. 22) [110, 112]. Отсюда следует, что стационарный спектр фотолюминесценции полупроводникового полимера представляет собой люминесценцию наиболее длинных сопряжённых сегментов. Поэтому считается, что его нельзя использовать для расчёта вероятности переноса энергии по сопряжённым сегментам полупроводникового полимера [113, 114]. Однако за счёт неоднородного уширения, наличия колебательных переходов и внутримолекулярного стока сдвига спектра люминесценции модель Фёрстера удаётся успешно применять и для полупроводниковых полимеров. В частности, учёт резонансного переноса энергии позволил объяснить быструю релаксацию анизотропии фотоиндуцированного поглощения за время менее 100 фс [85], которую традиционно объясняли релаксацией экситона.

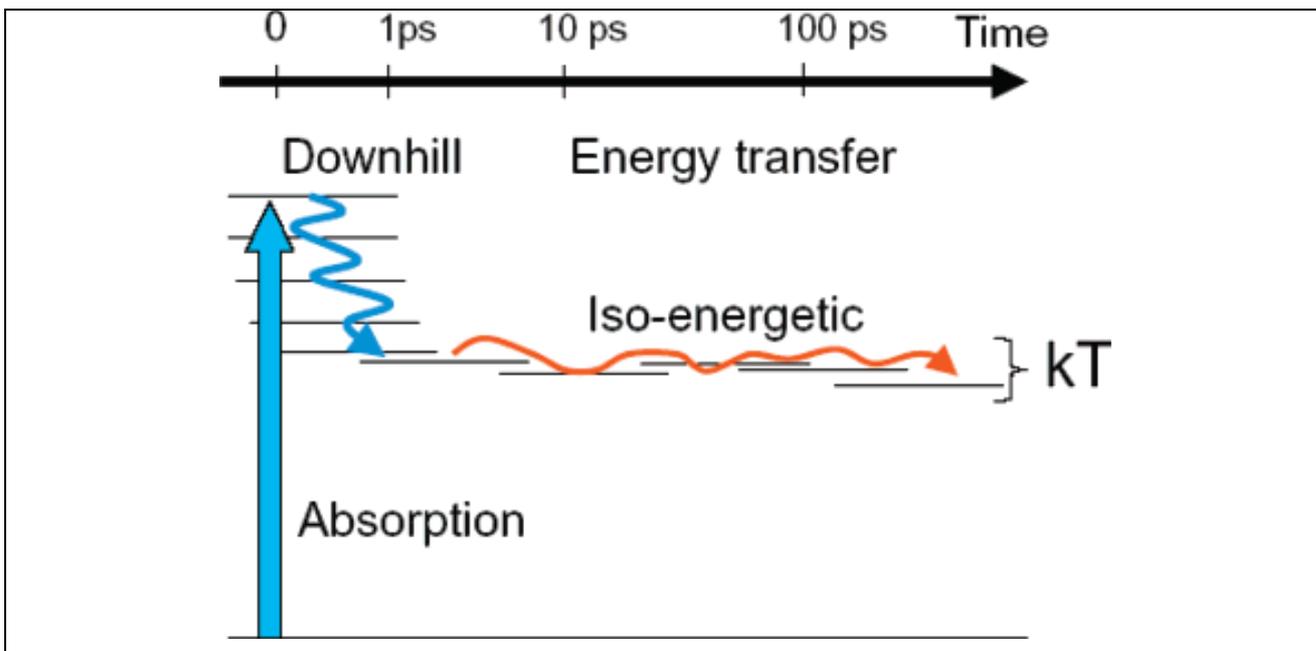


Рис. 22. Схема временных масштабов процесса резонансного переноса энергии в полупроводниковом полимере из работы [85]

Распределение сопряжённых сегментов полупроводниковых полимеров по ширине оптической щели приводит к появлению экситонных ловушек. При попадании экситона на длинный сопряжённый сегмент, обладающий низкой энергией, для дальнейшей миграции требуется наличие другого длинного сопряжённого сегмента вблизи экситона (см. Рис. 23). Энергетической ловушкой могут служить и различные химические дефекты изменяющие спектр люминесценции сопряжённого сегмента.

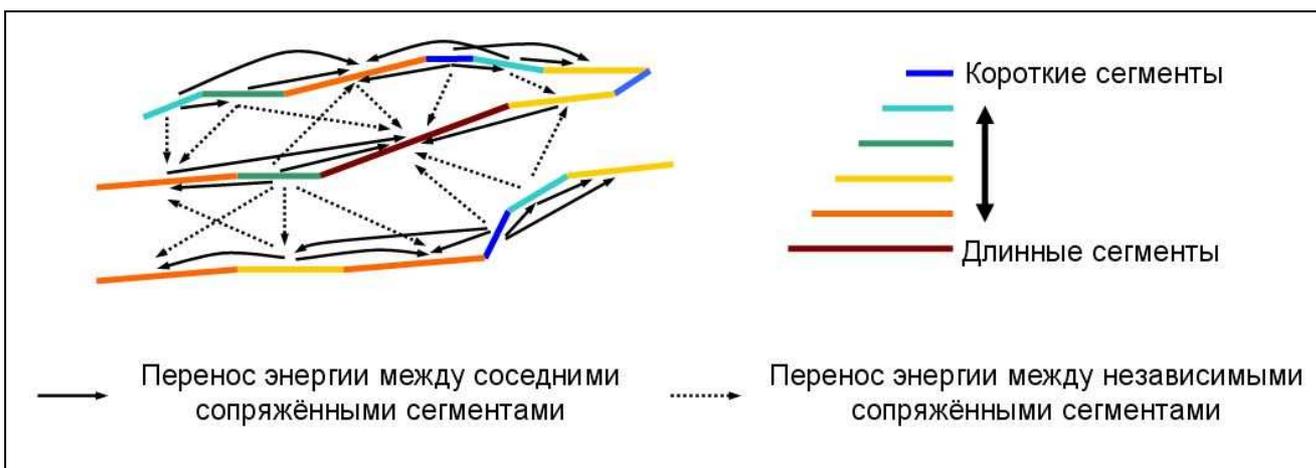


Рис. 23. Схема возможных путей миграции экситона по сопряжённым сегментам полупроводникового полимера посредством резонансного переноса энергии.

Различают два типа переноса энергии: между соседними сопряжёнными сегментами одной полимерной цепи и между сопряжёнными сегментами

разных цепей или удалённых участков одной полимерной цепи (см. Рис. 23). Было показано [115, 116], что оба типа переноса энергии происходят со сравнимой эффективностью. При этом на эффективность переноса энергии между сопряжёнными сегментами разных полимерных цепей влияет преимущественно количество и размер боковых групп полимера, препятствующих в некоторых случаях их тесному контакту [117]. Перенос энергии второго типа также может приводить к образованию межцепных экситонов, т.е. пространственно делокализованных на два сопряжённых сегмента двух различных полимерных цепей [118]. Такие экситоны обладают временем жизни, достигающим 20 нс, а их энергия меньше энергии одиночных сопряжённых сегментов. Таким образом, межцепные состояния могут играть роль экситонных ловушек в полимерах, где присутствует тесный контакт между молекулами полимера [118].

Известно, что возбуждённые состояния (как синглетные, так и триплетные) полупроводниковых полимеров могут иметь поглощение, хорошо перекрывающееся со спектром люминесценции. Это приводит к эффектам называемым синглет-синглетной [119, 120] и синглет-триплетной [121] аннигиляции. При высокой концентрации экситонов в полимере, возникающей обычно при импульсном возбуждении, два экситона могут оказаться на достаточном для переноса энергии расстоянии. При этом считается, что синглетный экситон может переноситься либо на состояние, занятое другим синглетным экситоном (синглет-синглетная аннигиляция), либо на состояние занятое триплетным экситоном (синглет-триплетная аннигиляция) [85]. После переноса энергии происходит быстрая термализация суммарной энергии возбуждений. Такие процессы аннигиляции используют для исследования миграции экситонов, но при исследовании стационарного тушения ФЛ в донорно-акцепторной смеси они являются посторонним фактором. Избежать экситонной аннигиляции можно с помощью использования низких интенсивностей оптической накачки.

Перенос энергии с одного сопряжённого сегмента на другой приводит к пространственной миграции экситона, играющей важную роль в донорно-акцепторных смесях. Благодаря миграции возможна диссоциация экситонов, образовавшихся на расстояниях более 25 нм от донорно-акцепторного интерфейса [122].

Если акцептор обладает поглощением в спектральной области люминесценции полимера, то возможен перенос экситона на акцептор. В этом случае диссоциация экситона может протекать за счёт переноса дырки с акцептора на полупроводниковый полимер, как и в случае оптического поглощения акцептора (см. Рис. 15б). Традиционно считается, что механизм разделения зарядов в донорно-акцепторной смеси это одноступенчатый фотоиндуцированный перенос электрона от полимера к акцептору (см. Рис. 15а). Однако было показано, что эффективность диссоциации экситонов не коррелирует с электронным сродством акцептора [45]. Кроме того, для растворимой формы фуллерена – РСВМ было показано [123], что разделение зарядов на гетеропереходе полупроводникового полимера полигексилтиофена и РСВМ можно объяснить именно через двухступенчатый механизм разделения зарядов: перенос энергии с полимера на фуллерен и последующий перенос дырки с фуллерена на полимер.

Радиус Фёрстера для переноса энергии на акцептор можно рассчитывать по спектру ФЛ полимера и молярной экстинкции акцептора (см. (1.9)). Обычно экстинкцию растворимых акцепторов измеряют в растворе и используют полученный спектр для расчёта радиуса Фёрстера. Однако поглощение акцептора может изменяться при переходе в твёрдую фазу за счёт иного локального диэлектрического окружения и эффектов агрегации [47]. Более корректным подходом к расчёту радиуса Фёрстера для резонансного переноса энергии на акцептор будет использование его экстинкции в условиях, приближенных к смеси полупроводникового полимера и акцептора. Для этого можно измерить экстинкцию плёнок насыщенного полимера с примесью

исследуемого акцептора. В работе [47] был измерен спектр поглощения тонкой плёнки полистирола с примесью метанофуллерена РСВМ. Однако авторы не учитывали рассеяние пробного пучка, сильные интерференционные эффекты при отражении на границах плёнки и не пытались вычислить спектр молярной экстинкции РСВМ. Поэтому разработка корректной методики более точного измерения молярной экстинкции производных фуллерена является актуальной задачей. В Главе 4 представлены результаты измерения экстинкции РСВМ в матрице полиметилметакрилата.

Особенности переноса энергии в донорно-акцепторной смеси полупроводникового полимера, обладающего мультихромофорной структурой, и акцептора, способного быть приёмником энергии (энергетического акцептора), в целом мало изучены. В большинстве работ по исследованию фотофизики экситонов используется импульсное зондирование, при котором происходят синглет-синглетные и синглет-триплетные аннигиляции экситонов, что усложняет анализ. Поэтому наиболее простым рассмотрением будет исследование переноса энергии при постоянной оптической накачке, хотя при этом теряется информация о динамике процесса.

Если акцептор сильно люминесцирует, то по спектру ФЛ смеси можно судить об эффективности переноса энергии с донора на акцептор. Если акцептор слабо люминесцирует, как большинство акцепторов, использующихся в органических фотоэлементах, то исследовать процессы переноса энергии можно через тушение ФЛ донора (полимера).

## **1.4 Тушение фотолюминесценции**

Тушение ФЛ это процесс уменьшения интенсивности ФЛ при изменении какого-либо параметра. Для люминесцирующих полупроводниковых полимеров наиболее часто изучают тушение ФЛ полимера при импульсной накачке в зависимости от времени, прошедшего после возбуждения. Также измеряется стационарное тушение ФЛ полупроводниковых полимеров при добавлении акцептора (тушителя ФЛ). Тушение ФЛ является одним из

инструментов исследования энергетических процессов в наномасштабных системах.

Известен ряд механизмов тушения ФЛ в полупроводниковых полимерах. Их можно разделить на зависящие и независящие от интенсивности фотовозбуждения. К первым относятся: тушение на свободных зарядах [15, 124], синглет-триплетная аннигиляция [121] и синглет-синглетная аннигиляция [119, 120]. Эти процессы связаны с взаимодействием экситонов друг с другом и/или взаимодействием экситона с зарядами, появившимися в результате диссоциации другого экситона. К интенсивностно-независимым процессам относятся: тушение электрическим полем [125-128], интеркомбинационная и внутренняя конверсия [129], тушение через перенос заряда на электронный акцептор [49] и через резонансный перенос энергии на энергетический акцептор [130-132].

Тушение электрическим полем обычно играет заметную роль только при полях с напряжённостью более  $10^6$  В/см. Интенсивностно-зависимые процессы несут существенный вклад в тушение ФЛ полупроводниковых полимеров при интенсивностях фотовозбуждения, сравнимых с интенсивностью солнечного света ( $\sim 100$  мВт/см<sup>2</sup>). Поэтому интенсивностно-зависимые процессы не практически не влияют на работу органических солнечных батарей, но могут служить инструментом для их исследования. Из интенсивностно-независимых процессов интеркомбинационная конверсия имеет характерное время жизни около 1 нс, в то время как время жизни ФЛ составляет около 200 пс. Поэтому интеркомбинационная конверсия может приводить к заметному тушению ФЛ в чистом полимере. Однако при высоких концентрациях акцептора, которые обычно используются в донорно-акцепторных смесях (около одного звена полимера на одну молекулу акцептора в солнечных батареях с высоким КПД [17, 133]), она даёт лишь незначительный вклад в тушение ФЛ. В таких смесях к тушению ФЛ приводят в основном два процесса: резонансный перенос энергии или перенос заряда с сопряжённого сегмента полимера на

энергетический или электронный акцептор, соответственно. Перенос заряда между сегментом полупроводникового полимера и электронным акцептором может эффективно происходить на расстояниях в несколько ангстрем, т.к. необходимым условием для переноса заряда является перекрытие электронных волновых функций возбуждённых состояний полимера и электронного акцептора. Маленький радиус фотоиндуцированного переноса заряда компенсируется делокализацией экситона по сопряжённому сегменту и экситонной миграцией, позволяющими значительно расширить покрываемое экситоном пространство за время его жизни. Вероятность резонансного переноса энергии на энергетический акцептор зависит в первую очередь от величины перекрытия спектров люминесценции полимера и поглощения тушителя (см. формулу (1.3)). Для сильнопоглощающего энергетического акцептора при удачном согласовании спектров ФЛ донора и поглощения акцептора, резонансный перенос энергии может происходить на значительные расстояния (~2-10 нм) [86], намного превышающие длину периода полимерной цепи. При этом не существует никакого другого принципиального фактора, препятствующего переносу энергии, кроме упомянутой согласованности спектров. Такое свойство переноса энергии обеспечивает его универсальность.

Исследование тушения ФЛ в смеси полупроводникового полимера и акцептора с временным разрешением даёт прямую информацию о времени жизни экситонов [16, 134]. Однако, как уже говорилось, при импульсном возбуждении, как правило, нельзя пренебречь интенсивностно-зависимыми процессами тушения ФЛ. Поэтому более простой экспериментальной методикой является измерение стационарного тушения ФЛ при непрерывном фотовозбуждении. Так, тушение ФЛ можно применять для исследования конформации сложных молекул. Для этого к разным частям молекулы присоединяют люминофоры и хромофоры и по степени тушения ФЛ люминофоров определяют расстояние до хромофоров [86]. В смесях сильно люминесцирующих полупроводниковых полимеров с акцепторами по тушению

ФЛ можно определять эффективность переноса энергии с полимера на энергетический акцептор.

Возможность переноса энергии в смесях полупроводниковых полимеров и акцепторов изучалась достаточно подробно. Были проведены эксперименты по тушению ФЛ в смеси акцептора РСВМ и небольших молекул со спектром ФЛ близким к спектру ФЛ полупроводникового полимера МДМО-РРV. Донор и акцептор были расположены в полимерной матрице, где единственным возможным процессом тушения ФЛ был перенос энергии. Было показано, что происходит перенос энергии и его радиус (3.1 нм) хорошо соответствует теоретически рассчитанному (2.7 нм) [135]. Поэтому важно иметь модельное описание процессов переноса энергии в таких смесях. Большинство теоретических моделей тушения ФЛ описывают кинетику тушения ФЛ через перенос энергии без учёта мультихромофорного характера полупроводникового полимера [131, 136]. Отметим, что такие модельные зависимости описывают динамику тушения ФЛ, а получение стационарного тушения требует интегрирования по времени. Нам известна единственная работа учитывающая мультихромофорные свойства полимера, где была построена модель динамического тушения ФЛ в твёрдой смеси полупроводникового полимера с энергетическим акцептором [134]. Изложенную в работе модель можно было бы применять для случая стационарного тушения, однако при выводе модели допущена ошибка. Так, авторы вводят вероятность не совершить перенос энергии за время  $t$  на некоторый хромофор на расстоянии  $r$  как:

$$p(r,t) = \exp \left[ -\frac{t}{\tau} \left( \frac{r_F}{r} \right)^6 \right] \quad (1.11)$$

где  $\tau$  - время жизни экситона. Далее, общая вероятность не совершить ни один из переносов энергии вводится как интеграл по пространству от произведения вероятности обнаружить хромофор на вероятность не совершить переход на него:

$$W(E, t) = 4\pi N(E) \int_0^{\infty} dr r^2 \exp\left[-\frac{4\pi}{3} r^3 N(E)\right] p(r, t) \quad (1.12)$$

где  $N(E)$  - концентрация хромофоров с энергией  $E$ . Однако подстановка в выражение (1.12) концентрации хромофоров, стремящейся к нулю, приводит к тому, что вероятность не совершить ни один переход начинает тоже стремиться к нулю, хотя она должна стремиться к единице.

Таким образом, не существует адекватных моделей, описывающих тушение ФЛ через перенос энергии в смеси полупроводникового полимера и энергетического акцептора. Разработка модельного описания, ориентированного на простой случай стационарного тушения, позволит аппроксимировать экспериментальные зависимости тушения ФЛ от концентрации акцептора и получать радиусы переноса энергии из параметров аппроксимации. Кроме того, по кривой тушения ФЛ можно будет судить какой именно механизм тушения реализуется: перенос энергии или фотоиндуцированный перенос заряда.

## 1.5 Фотоиндуцированное поглощение

Спектроскопия фотоиндуцированного поглощения (ФИП) заключается в измерении изменения оптического пропускания образца при его оптическом возбуждении. Возбуждение смеси полупроводникового полимера с акцептором может приводить к образованию положительно заряженной дырки на полимере за счёт фотоиндуцированного переноса заряда. Как было отмечено выше, такая ионизация полимерной цепи приводит к появлению полос поляронного поглощения. Таким образом, измеряя пропускание образца в области поляронного поглощения под действием оптической накачки можно судить о разделении зарядов.

Результат измерений ФИП обычно представляют в виде относительного изменения пропускания:  $-dT/T$ , где  $dT$  – изменение пропускания образца при оптическом возбуждении, а  $T$  – пропускание в отсутствии возбуждения для некоторой длины волны [13, 137].

Рассмотрим прохождение пучка зондирующего излучения через тонкую плёнку на прозрачной подложке (см. Рис. 24). Интенсивность зондирующего излучения, прошедшего через образец с толщиной  $d$  и коэффициентом поглощения  $\alpha$ , равняется:

$$I = I_0(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)e^{-\alpha d} \quad (1.13)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего излучения, а  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  коэффициенты отражения на границах образца.

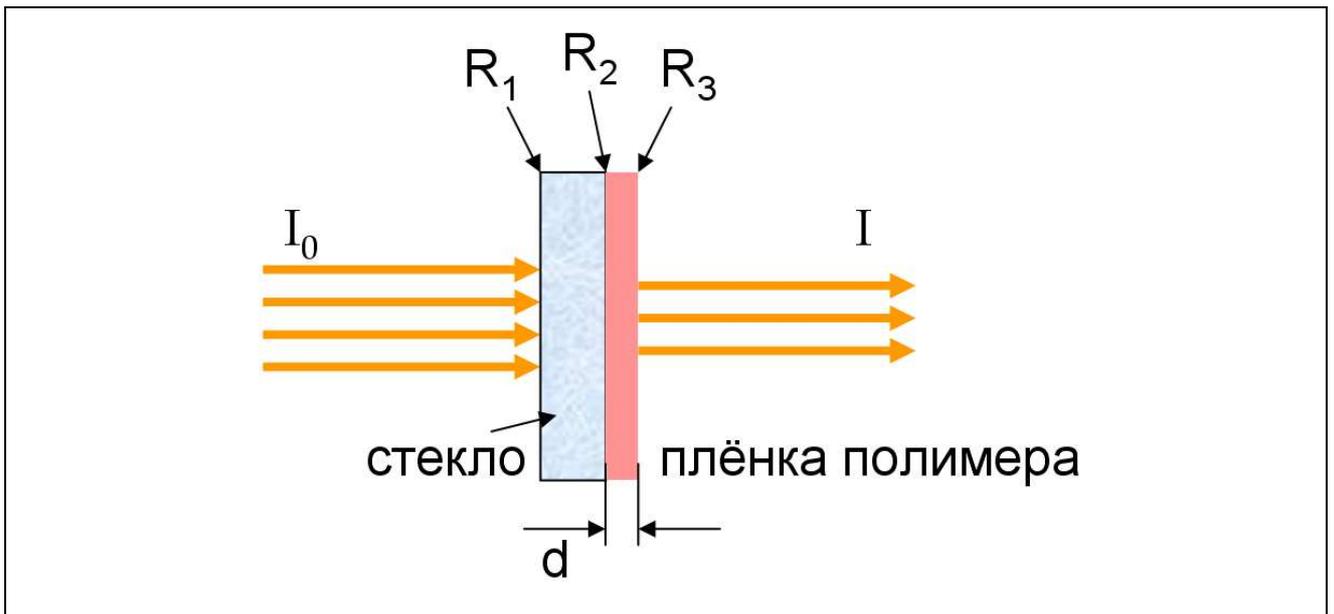


Рис. 24. Схема прохождения пробного пучка через тонкую плёнку на прозрачной (стеклянной) подложке в спектроскопии ФИП.

Для малых изменений коэффициента поглощения  $\Delta\alpha$  можно записать:

$$-\frac{dI}{I} = \frac{-dT}{T} = d \cdot \Delta\alpha \quad (1.14)$$

Учтём, что дополнительное поглощение вызвано наличием поляронов на полимерной цепи. Изменение коэффициента поглощения пропорционально концентрации поляронов  $N$  в области, через которую проходит пробный пучок:

$$\Delta\alpha \propto N \Rightarrow \frac{dT}{T} \propto N \quad (1.15)$$

Таким образом, сигнал ФИП позволяет получать информацию о концентрации зарядовых состояний в полупроводниковом полимере. Точное значение концентрации оценить сложно, но возможно измерить её относительное изменение для смесей полимера с различными акцепторами.

Важно учитывать нелинейность равновесной концентрации поляронов от интенсивности накачки. В общем случае за счёт постепенного ослабления пучка накачки по глубине в образце будет присутствовать диапазон интенсивностей, меньших интенсивности на облучаемой поверхности образца. Это приводит к интегральной зависимости сигнала ФИП от интенсивности накачки. Учёт таких эффектов для высоких интенсивностей достаточно сложен [13]. Мы будем использовать слабые интенсивности накачки, при которых эффектами насыщения можно пренебречь.

Важными параметрами, описывающими ФИП, выступают скорость генерации поляронов  $G$  и их концентрацию  $N$ . Относительную концентрацию можно измерить с помощью описываемой методики ФИП, а скорость генерации возможно измерить с помощью экспериментов с временным разрешением. Между  $G$  и  $N$  в первом приближении можно записать связь:

$$N(\tau) = \tau G(\tau) \quad (1.16)$$

где  $G(\tau)$  – скорость образования поляронов с временем жизни  $\tau$ , а  $N(\tau)$  – их концентрация. Видно, что концентрация  $N$  увеличивается с ростом  $\tau$ . Таким образом, наибольший вклад в сигнал ФИП вносят возбуждения с наибольшим временем жизни.

Сигнал ФИП обычно измеряют с использованием методики синхронного детектирования, модулируя при этом по времени интенсивность накачки на некоторой частоте [138]. Это позволяет реализовать высокую чувствительность, но вносит дополнительное ограничение на времена жизни поляронов, доступных для регистрации. Методика ФИП наиболее чувствительна к состояниям со временем жизни порядка периода модуляции накачки и больше. При повышении частоты модуляции сигнал ФИП уменьшается, т.к. уменьшается глубина модуляции поляронных состояний со временем жизни больше периода модуляции. Таким образом, изменяя период модуляции, можно измерять концентрацию поляронов с различным временем жизни или даже восстанавливать статистику времён жизни [51]. Для этого используется в

основном фазовая составляющая сигнала. Для состояний с долгим временем жизни фаза ФИП будет стремиться к +90 градусам, а для состояний с малым временем жизни - к +180 градусам. Фазы в диапазоне от 0 до -90 градусов обычно соответствуют фотоиндуцированному просветлению при зондировании в полосе поглощения за счёт его насыщения.

Пользуясь выражением (1.16) мы будем оценивать эффективность генерации разделённых зарядов в смеси полупроводникового полимера и различных акцепторов по сигналу ФИП, учитывая, что при разделении зарядов образуются поляроны и считая, что эффективность генерации не зависит от времени жизни.

На сигнал ФИП могут оказывать влияние эффекты нагрева образца и интерференции пробного пучка [13, 138]. Рассмотрим их подробнее.

### ***Тепловые эффекты***

В результате нагрева образца за счёт поглощения модулированного излучения накачки возникают два эффекта: сдвиг спектра оптического поглощения и образование термолинзы. В первом случае в спектре ФИП появляется модуляция коэффициента поглощения вблизи краёв полос поглощения. Во втором случае за счёт неравномерного нагрева образца происходит модуляция его показателя преломления. В результате возникает обычно осесимметричное искривление хода лучей пробного пучка, подобное искривлению лучей при прохождении линзы. Такая термолинза может в зависимости от длины волны приводить как к увеличению, так и к уменьшению апертуры светосбора фотодетектора. Таким образом, вклад эффекта термолинзы в спектре ФИП трудно предсказуем.

Так как оба этих эффекта имеют релаксационный характер, то, изменяя период модуляции накачки вблизи времени тепловой релаксации, можно выделить вклад тепловых эффектов в спектр ФИП.

Полосы поляронного поглощения полимера МEG-ПФВ не перекрываются с основной полосой оптического поглощения. Поэтому существенным

тепловым эффектом остаётся образование термолинзы. Его можно уменьшить за счёт однородного нагрева в области прохождения пробного пучка. Для этого обычно достаточно чтобы диаметр пучка накачки был больше диаметра пробного пучка.

### ***Интерференционные эффекты***

Плётка смеси полимера и акцептора при достаточной ровности её границ служит интерферометром Фабри-Перо. Под действием возбуждающего излучения могут меняться показатель преломления, коэффициент поглощения и толщина плётки. Все эти параметры влияют на условия пропускания интерферометром Фабри-Перо [138]. Вблизи края поглощения полимера наиболее существенным вкладом интерференционных эффектов в спектр ФИП будет вклад модуляции показателя преломления за счёт сильной неоднородности его спектра. Величина вклада зависит от показателя преломления подложки и плётки и максимальный вклад обычно существенно превосходит поляронный сигнал ФИП. Однако за счёт неоднородности поверхности плётки интерференционные эффекты редко наблюдаются и легко детектируются за счёт своей периодичности по спектру. На Рис. 25 представлен типичный спектр ФИП плёнок, приготовленных методом полива, на котором видны пики тепловых интерференционных эффектов.

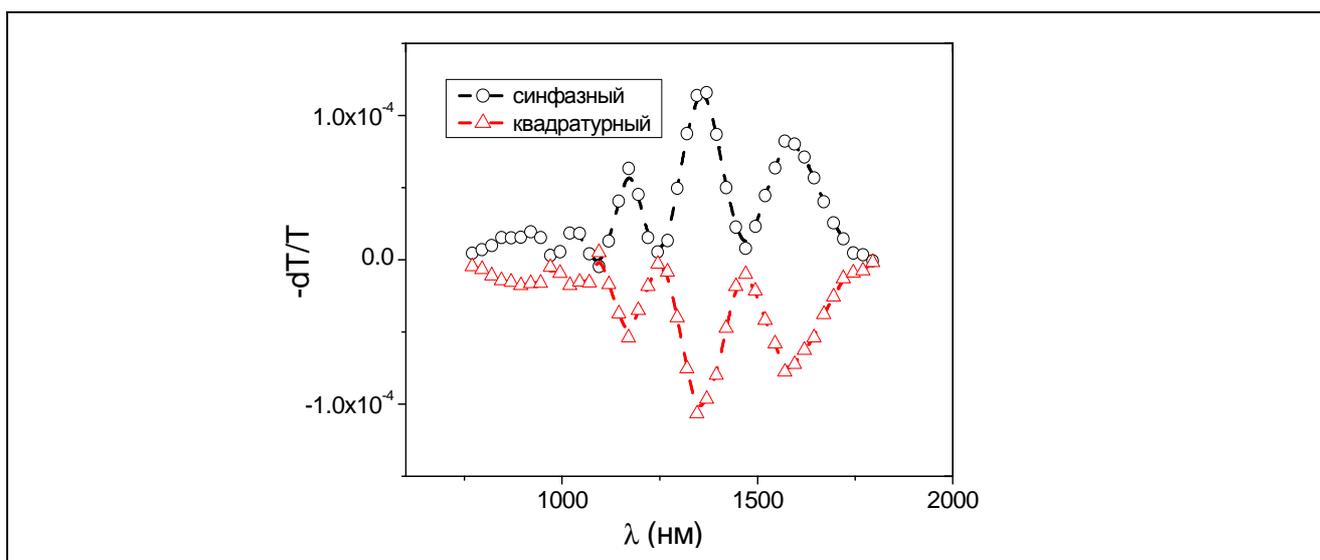


Рис. 25. Типичный вид спектра ФИП искаженного тепловым интерференционным эффектом из работы [13]

## ГЛАВА 2. МОДЕЛЬ ТУШЕНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В данной главе будет построено модельное описание стационарного тушения ФЛ полупроводникового полимера в смеси с энергетическим акцептором (тушителем) с учётом мультихромофорной структуры полимера. Будет получена двухпараметрическая аналитическая зависимость нормированной интенсивности ФЛ от концентрации акцептора для случая однородного перемешивания компонент смеси. Для аналитической зависимости будут получены простые асимптотики и проведён анализ влияния переноса энергии между сопряжёнными сегментами полимера на тушение ФЛ.

### 2.1 Эволюция экситонных состояний

Как было отмечено выше, в смесях полупроводникового полимера и тушителя возможны два вида переноса энергии: между сегментами полупроводникового полимера и от сопряжённого сегмента к тушителю. Обратный перенос энергии с тушителя на донор (сопряжённый сегмент) не происходит из-за существенного сдвига полос ФЛ и поглощения донора и тушителя. Перенос энергии между сопряжёнными сегментами полимера будет приводить к энергетической и связанной с ней пространственной миграции возбуждения. Скорость пространственной миграции экситонов зависит от их энергии и уменьшается по мере попадания экситона на более низкоэнергетические сегменты полимера.

Для описания процессов переноса энергии введём функцию распределения  $N(E, \nu)$  экситонов по энергиям  $E$  и по вероятности тушения через резонансный перенос энергии на тушитель  $\nu$ . Учёт энергии экситонов позволит описать снижение скорости миграции за счёт уменьшения доступных для переноса энергии сопряжённых сегментов (см. (1.10)). Вероятность тушения экситона характеризует его пространственное положение по отношению к тушителям. Благодаря введению этого параметра в модели появляется различие между экситонами, находящимися на различных расстояниях от тушителей, и

становится возможным учитывать изменения положения экситона по отношению к тушителям при переходе экситона с одного сопряжённого сегмента полимера на другой.

Будем рассматривать воздействие лазерного излучения на длине волны, попадающей в полосу поглощения полимера, на смесь полупроводникового полимера и энергетического акцептора (тушителя). Будем искать стационарное решение для функции  $N(E, \nu)$ , соответствующее случаю непрерывного фотовозбуждения. Как было упомянуто в Главе 1, при непрерывном возбуждении как правило можно пренебречь интенсивностно-зависимым тушением. Будем также считать, что доля возбуждённых тушителей много меньше единицы, т.е. оптические свойства тушителей не меняются при возбуждении смеси.

Для описания процесса тушения ФЛ необходимо ввести некоторые приближения. Плёнку смеси полупроводникового полимера и тушителя будем считать тонкой настолько, чтобы не было перепоглощения фотонов ФЛ, но толстой настолько, чтобы можно было пренебречь эффектами переноса энергии вблизи границ смеси. Такое условие обычно удовлетворяется при характерной толщине пленки более 100 нм для фотовозбуждения в полосе поглощения полимера. За счёт сдвига полосы ФЛ относительно полосы поглощения полимера, перепоглощение незначительно и позволяет использовать в том числе плёнки, приготовленные методом полива, толщина которых может составлять несколько микрон. Фотовозбуждение будем считать монохроматическим, предполагая, что все сопряжённые сегменты полимера обладают одинаковым сечением поглощения на частоте фотовозбуждения. Это приближение разумно в силу развитой колебательной структуры и теплового уширения полос поглощения сопряжённых сегментов [85]. Будем считать энергию температурных флуктуаций достаточно малой, что позволит считать процесс изменения энергии экситонов строго однонаправленным — от больших энергий к меньшим (см. формулу (1.10)). Тем самым мы не учитываем

процессы миграции экситонов после их быстрой энергетической релаксации (см. Рис. 22). Тем не менее, темп неучитываемых переходов с повышением энергии существенно меньше темпа переходов с понижением энергии. Кроме того в полупроводниковых полимерах неоднородное уширение спектра ФЛ обычно существенно больше  $kT$ . Это позволяет считать, что большая часть переносов энергии будет учитываться корректно. Примем также приближение, что вероятности ФЛ и безызлучательной релаксации не зависят от энергии экситона, а релаксация колебательных состояний молекулы происходит значительно быстрее других процессов.

Несмотря на различие спектров поглощения и ФЛ коротких и длинных сегментов будем считать, что радиус Фёрстера принимает два фиксированных значения: одно — для переходов между сопряжёнными сегментами полимера, а второе — для переходов между сопряжённым сегментом полимера и энергетическим акцептором. Такое приближение, используемое также в работе [134], оправдано за счёт сильной электронно-колебательной связи, приводящей к относительно слабой зависимости спектров ФЛ и поглощения сопряжённых сегментов полимера от ширины оптической щели.

При рассмотрении резонансного переноса энергии будем считать молекулы точечными и пренебрежем делокализацией экситонов, т. е. будем рассматривать резонансное взаимодействие точечных диполей. Такое рассмотрение справедливо, когда радиусы переноса энергии много больше, чем характерная длина делокализации экситона. В иных случаях возможными подходами к учёту делокализации могут служить метод линейных диполей [110, 111, 139] или использование плотности дипольного момента [140]. Однако использование этих подходов сильно усложняет математическое представление и не позволяет получить аналитическое решение. В случаях, когда длина делокализации экситона сравнима с радиусами переноса энергии, представление сопряжённых сегментов в виде точечных диполей может приводить к неточной оценке эффективных радиусов переноса энергии [141].

Наконец будем считать, что перенос энергии не может происходить на расстояниях меньше некоторого  $r_{\min}$ , задающего минимальное расстояние между молекулами, участвующими в переносе энергии.

Рассмотрим процессы, приводящие к изменению количества и свойств синглетных экситонов, и запишем стационарное условие баланса для распределения экситонов по энергиям и вероятностям тушения  $N(E, \nu)$ . Интеграл по  $\nu$  от этого распределения является распределением экситонов по энергиям, а интегрирование его по всем энергиям даёт количество экситонов  $N$ . Нам также потребуется усреднённое нормированное распределение произвольно расположенного в пространстве экситона по вероятностям тушения —  $P(\nu)$ . Эта функция определяет вероятность тушения для возникающих в результате поглощения накачки или переноса энергии экситонов. Она зависит от пространственного распределения акцепторов и её явный вид будет рассмотрен ниже.

### ***Оптическое возбуждение и релаксация***

Количество возбуждаемых полимерных сегментов за единицу времени равно количеству поглощенных фотонов за это же время. Энергия возбуждений, согласно нашим приближениям, будет определяться плотностью доступных энергетических состояний  $g(E)$ , а вероятность тушения за счёт случайного положения в пространстве — функцией  $P(\nu)$ :

$$\frac{\partial N(E, \nu)}{\partial t} = \frac{G}{n} \cdot g(E) \cdot P(\nu) \quad (2.1)$$

Здесь  $N(E, \nu)$  — количество экситонов энергии  $E$ , обладающих вероятностью тушения  $\nu$ ,  $G$  — частота поглощения фотонов,  $g(E)$  — концентрация сопряженных сегментов с энергией возбуждения  $E$ , а  $n = \int_0^{\infty} g(E_A) dE_A$  — полная концентрация.

Люминесценция и безызлучательная релаксация влияют на количество экситонов следующим образом:

$$\frac{\partial N(E, \nu)}{\partial t} = -N(E, \nu) \left( \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_R} \right) = -\frac{N(E, \nu)}{\tau Q_d} \quad (2.2)$$

где  $\tau$  — время жизни люминесценции,  $\tau_R$  — время безызлучательной релаксации, а  $Q_d$  - квантовый выход фотолюминесценции для сопряженного сегмента полимера:

$$Q_d = \frac{\tau_R}{\tau_R + \tau} \quad (2.3)$$

### ***Резонансный перенос энергии***

Перенос энергии с одного сопряжённого сегмента полимера на другой меняет у переносимого экситона энергию  $E$  и вероятность тушения  $\nu$ . Поэтому такой перенос энергии можно описывать как исчезновение экситона с параметрами  $(E_1, \nu_1)$  и возникновение экситона с параметрами  $(E_2, \nu_2)$ . При этом  $E_2 \leq E_1$ , что ограничивает возможные пути переноса энергии.

Скорость исчезновения экситонов с параметрами  $(E, \nu)$  зависит от вероятности переноса энергии (формула (1.10)) умноженной на концентрацию доступных для перехода сопряжённых сегментов  $g(E_A)$ , проинтегрированной по всем доступным для перехода энергиям  $[0, E]$  и координатам  $[r_{\min}, \infty]$  и умноженной на количество таких экситонов:

$$\frac{\partial N(E, \nu)}{\partial t} = -N(E, \nu) \cdot \int_{r_{\min}}^{\infty} 4\pi r^2 \int_0^E g(E_A) \cdot \nu(E, E_A, r, T) dE_A dr \quad (2.4)$$

Воспользовавшись формулой (1.10), получим:

$$\frac{\partial N(E, \nu)}{\partial t} = -\frac{N(E, \nu) \cdot r_i^6 \cdot 4\pi}{3 \cdot \tau \cdot r_{\min}^3} \int_0^E g(E_A) \cdot dE_A \quad (2.5)$$

где  $r_i$  — радиус Фёрстера для переходов между сопряжёнными сегментами полимера, а  $r_{\min}$  — минимальное расстояние между ними.

Теперь рассмотрим возникновение экситона за счёт исчезновения более высокоэнергетического экситона. Сначала найдём количество экситонов, способных быть донором энергии для экситона с энергией  $E$  и вероятностью тушения  $\nu$ . Для этого проинтегрируем распределение экситонов  $N(E, \nu)$  по всем

энергиям больше  $E$  и по всем вероятностям тушения. Таким образом, мы получим общее количество экситонов, которое может совершить требуемый переход. Теперь, пользуясь однородностью пространства, расположим донор энергии в начале координат и будем рассматривать перенос энергии на акцепторы энергии (сопряжённые сегменты) с концентрацией  $g(E)$ . Для этого помножим количество доноров энергии на концентрацию сопряжённых сегментов с энергией  $E$  и на вероятность перехода (1.10), и проинтегрируем это выражение по пространству:

$$\frac{\partial N(E)}{\partial t} = \int_{r_{\min}}^{\infty} g(E) \cdot 4\pi r^2 \int_E^{\infty} \left( \int_0^{\infty} N(E_D, \tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \right) \cdot \nu(E_D, E, r, T) dE_D dr \quad (2.6)$$

Возникает вопрос: какая вероятность тушения  $\nu$  будет у экситона после перехода? Воспользуемся приближением, что экситон при переносе энергии попадает в произвольную точку пространства и его вероятность тушения не зависит от предыдущего значения и определяется только функцией  $P(\nu)$ . Это верно, если среднее расстояние, на которое происходит перенос энергии, больше, чем размер неоднородности пространственного распределения тушителей. Пользуясь формулой (1.10), получим:

$$\frac{\partial N(E, \nu)}{\partial t} = P(\nu) \frac{\partial N(E)}{\partial t} = \frac{g(E) \cdot r_i^6 \cdot 4\pi \cdot P(\nu)}{3 \cdot \tau \cdot r_{\min}^3} \cdot \int_E^{\infty} \left( \int_0^{\infty} N(E_D, \tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \right) \cdot dE_D \quad (2.7)$$

Наконец, рассмотрим тушение экситонов через перенос энергии с сопряжённого сегмента на тушитель. Для каждого экситона оно определяется вероятностью тушения  $\nu$  и не зависит от собственной энергии  $E$ :

$$\frac{\partial N(E, \nu)}{\partial t} = -N(E, \nu) \cdot \nu \quad (2.8)$$

## 2.2 Уравнение баланса и его решение

Мы рассмотрели все процессы, влияющие в рамках сделанных приближений на распределение экситонов по энергиям и скоростям тушения. Перейдём к стационарному случаю, когда появление экситона с некоторыми энергиями и скоростями тушения скомпенсировано его исчезновением. Для

этого сложим правые части уравнений ((2.1), (2.2), (2.5), (2.7) и (2.8)) и приравняем сумму нулю:

$$g(E)P(\nu) \left( \frac{G}{n} + \frac{r_i^6 4\pi}{3\tau r_{\min}^3} \int_E^{\infty} \left( \int_0^{\infty} N(E_D, \tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \right) dE_D \right) = N(E, \nu) \left( \frac{1}{\tau Q_d} + \nu + \frac{r_i^6 4\pi}{3\tau r_{\min}^3} \int_0^E g(E_A) dE_A \right) \quad (2.9)$$

Решение уравнения баланса (2.9) можно получить с помощью перехода к новой неизвестной функции  $R(E, \nu)$

$$N(E, \nu) = g(E)P(\nu)R(E, \nu) \quad (2.10)$$

и последующего дифференцирования уравнения по  $\nu$ . В результате мы получим линейное дифференциальное уравнение вида:

$$\frac{\partial R(E, \nu)}{\partial \nu} T(E) + R(E, \nu) = 0 \quad (2.11)$$

где  $T(E, \nu) = \frac{1}{\tau Q_d} + \nu + \frac{r_i^6 4\pi}{3\tau r_{\min}^3} \int_0^E g(E_A) dE_A$ . Решение этого дифференциального

уравнения известно с точностью до некоторой функции  $X(E)$ :

$$R(E, \nu) = \frac{X(E)}{T(E, \nu)} \quad (2.12)$$

Подставляя полученное решение в исходное уравнение (2.9) и дифференцируя его по  $E$ , снова получим линейное однородное дифференциальное уравнение первого порядка вида:

$$X'(E) + \frac{r_i^6 4\pi}{3\tau r_{\min}^3} g(E) X(E) \int_0^{\infty} \frac{P(\nu)}{T(E, \nu)} d\nu = 0 \quad (2.13)$$

Пользуясь в решении уравнения (2.13) связью  $N(E, \nu)$  и  $R(E, \nu)$  (2.10), а также связью  $R(E, \nu)$  и  $X(E)$  (2.12), мы можем получить функцию  $N(E, \nu)$  с точностью до неопределённой константы  $C$ :

$$N(E, \nu) = C \frac{g(E)P(\nu)}{T(E, \nu)} \exp \left[ - \int_0^{\infty} P(\nu) \ln \left[ \frac{T(E, \nu)}{\frac{1}{\tau Q_d} + \nu} \right] d\nu \right] \quad (2.14)$$

Константа  $C$  находится подстановкой решения (2.14) в исходное уравнение:

$$C = \frac{G}{n} \exp \left[ \int_0^{\infty} P(\nu) \ln \left[ \frac{T(\infty, \nu)}{\frac{1}{\tau Q_d} + \nu} \right] d\nu \right] \quad (2.15)$$

Наконец, подставляя выражение (2.15) в (2.14), получим окончательный вид  $N(E, \nu)$ :

$$N(E, \nu) = G \frac{g(E)}{n} \frac{P(\nu)}{T(E, \nu)} \exp \left[ \int_0^{\infty} P(\nu) \ln \left[ \frac{T(\infty, \nu)}{T(E, \nu)} \right] d\nu \right] \quad (2.16)$$

Полученный результат даёт возможность определить искомую статистику распределения экситонов по энергиям и по скоростям тушения, но распределение по скоростям тушения не является наблюдаемой величиной. Наблюдаемой величиной является распределение экситонов по энергиям:

$$N(E) = \int_0^{\infty} N(E, \nu) d\nu = G \frac{g(E)}{n} \exp \left[ \int_0^{\infty} P(\nu) \ln \left[ \frac{T(\infty, \nu)}{T(E, \nu)} \right] d\nu \right] \int_0^{\infty} \frac{P(\nu) d\nu}{T(E, \nu)} \quad (2.17)$$

Формула (2.17) позволяет определить распределение экситонов по энергиям, проявляющееся в спектре ФЛ полупроводникового полимера. Интенсивность фотолюминесценции пропорциональна общему количеству экситонов, получаемому интегрированием (2.17) по энергиям:

$$N = \int_0^{\infty} N(E) dE = \frac{3G\tau r_{\min}^3}{nr_i^6 4\pi} \left( \exp \left[ \int_0^{\infty} P(\nu) \ln \left[ 1 + \frac{r_i^6 4\pi n}{3r_{\min}^3 (1/Q_d + \tau\nu)} \right] d\nu \right] - 1 \right) \quad (2.18)$$

Выражение (2.18) можно записать в упрощённой форме через первообразную  $P(\nu)$ :

$$F(\nu) = \int_0^{\nu} P(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2.19)$$

Интегрируя по частям (2.18), запишем:

$$N = \frac{3G\tau r_{\min}^3}{nr_i^6 4\pi} \left( \exp \left[ \int_0^{\infty} \frac{F(\nu) \tau r_i^6 4\pi n}{(3r_{\min}^3 (1/Q_d + \tau\nu) + r_i^6 4\pi n)(1/Q_d + \tau\nu)} d\nu \right] - 1 \right) \quad (2.20)$$

Итак, формула (2.20) даёт количество экситонов при наличии тушителей, работающих через механизм переноса энергии. При выводе формулы нигде не

была использована концентрация тушителей или радиус фёрстеровского взаимодействия с ними. Эти свойства тушителей, наряду с их пространственным распределением в пространстве, заложены в первообразной функции распределения по скоростям тушения  $P(v)$ . Получим эту функцию для наиболее простого случая равновероятного распределения тушителей в пространстве.

### 2.3 Функция плотности вероятности тушения

Каждому экситону можно сопоставить свою вероятность тушения через перенос энергии на тушитель. Она зависит от положения тушителей по отношению к экситону. Рассматривая все возможные положения тушителей можно получить плотность вероятности иметь скорость тушения равную  $v$  - функцию  $P(v)$ . Нас интересует нормированная функция плотности вероятности, поэтому для каждого  $v$  найдём фазовый объём такого положения тушителей, при котором вероятность тушения лежит в пределах  $[v, v + dv]$ , разделим его на  $dv$ , а затем нормируем этот объём на полный фазовый объём. Простым подходом для расчёта  $P(v)$  является нахождение её первообразной и последующее дифференцирование этой функции.

Экситон расположим в бесконечном однородном пространстве, содержащем бесконечное количество тушителей с некоторой концентрацией. Для упрощения расчетов будем рассматривать шар радиусом  $R$ , в центре которого расположен экситон, и устремим радиус шара к бесконечности, поддерживая фиксированную концентрацию тушителей  $q$ :

$$q = \frac{3}{4\pi} \frac{n}{R^3} \quad (2.21)$$

где  $n$  - количество тушителей, равновероятно заполняющих шар.

Первообразную  $P(v)$  для шара радиуса  $R$ , заполненного  $n$  тушителями, обозначим как  $F_n(v, R)$ . По определению она является плотностью вероятности иметь скорость тушения меньше  $v$ . Поэтому для её нахождения запишем

фазовый объём, соответствующий положению тушителей, при котором вероятность тушения меньше  $\nu$ , и разделим его на полный фазовый объём:

$$F_n(\nu, R) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^R \dots \int_0^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^R \Phi \left( \nu - \sum_{i=1}^n \frac{r_F^6}{\tau r_i^6} \right) r_1^2 \cos(\theta_1) dr_1 d\theta_1 d\varphi_1 \dots r_n^2 \cos(\theta_n) dr_n d\theta_n d\varphi_n}{\left(4\pi/3 R^3\right)^n} \quad (2.22)$$

где в подынтегральном выражении стоит произведение якобианов перехода к сферическим координатам,  $\Phi$  - ступенчатая функция Хевисайда, задающая условие соответствия для каждого набора координат тушителей, а  $r_F$  — радиус Фёрстера для перехода с донора на тушитель.

Производя интегрирование по угловым координатам и переходя к новой переменной  $x_i = r_i^6$ , упростим (2.22):

$$F_n(\nu, R) = \frac{1}{R^{3n}} \underbrace{\int_0^{R^6} \dots \int_0^{R^6}}_n \Phi \left( \nu - \sum_{i=1}^n \frac{r_F^6}{\tau x_i} \right) d\sqrt{x_1} \dots d\sqrt{x_n} \quad (2.23)$$

Теперь преобразуем функцию Хевисайда, разделив в ней переменные, относящиеся к разным тушителям. Например, выделим  $x_n$ :

$$\Phi \left( \nu - \sum_{i=1}^n \frac{r_F^6}{\tau x_i} \right) = \Phi \left( x_n - \frac{1}{\frac{\tau \nu}{r_F^6} - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{x_i}} \right) \Phi \left( \nu - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{r_F^6}{\tau x_i} \right) \quad (2.24)$$

Функция Хевисайда приводит всего лишь к ограничению области интегрирования. Справедливо тождество

$$\int_a^b \Phi(x-c) f(x) dx \equiv \int_c^b f(x) dx \cdot \Phi(b-c), \quad c > a \quad (2.25)$$

Используя соотношения (2.24) и (2.25), можно вынести функцию Хевисайда за пределы последнего интеграла в выражении (2.23):

$$F_n(\nu, R) = \frac{1}{2^n R^{3n}} \underbrace{\int_0^{R^6} \dots \int_0^{R^6}}_{n-1} \Phi \left( \nu_1 - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{r_F^6}{\tau x_i} \right) \int_{\frac{\tau \nu}{r_F^6} - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{x_i}}^{R^6} \frac{dx_n}{\sqrt{x_n}} \frac{dx_1}{\sqrt{x_1}} \dots \frac{dx_{n-1}}{\sqrt{x_{n-1}}} \quad (2.26)$$

где

$$v_i = v - i \frac{r_F^6}{\tau R^6} \quad (2.27)$$

Сравнивая исходное (2.23) и преобразованное (2.26) выражения, заметим, что операцию выноса функции Хевисайда можно повторять и дальше, модифицируя при этом пределы интегрирования. В результате получим:

$$F_n(v, R) = \frac{\Phi(v_n)}{2^n R^{3n}} \int_1^{R^6} \int_1^{R^6} \dots \int_1^{R^6} \int_1^{R^6} \frac{dx_1}{\sqrt{x_1}} \dots \frac{dx_n}{\sqrt{x_n}} \quad (2.28)$$

$$\frac{\tau v_{n-1}}{r_F^6} \frac{\tau v_{n-2}}{r_F^6} \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{x_i}} \frac{\tau v_1}{r_F^6} \frac{1}{\sum_{i=1}^{n-2} \frac{1}{x_i}} \frac{\tau v_0}{r_F^6} \frac{1}{\sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{x_i}}$$

Предполагая  $v_2 \xrightarrow{R \rightarrow \infty} v_0$ , можно получить окончательный вид функции  $F_n(v, R)$ :

$$F_n(v, R) = \left( 1 - \frac{n r_F^3}{R^3 \sqrt{\tau v_n}} \right) \Phi(v_n^2) \quad (2.29)$$

Перейдём от радиуса сферы  $R$  и количества тушителей  $n$  к концентрации по формуле (2.21), устремляя радиус сферы к бесконечности:

$$F(v) = \lim_{\substack{R \rightarrow \infty \\ q = \text{const}}} (F_n(v, R)) = \left( 1 - \frac{4\pi q r_F^3}{3\sqrt{\tau v}} \right) \Phi\left(v - \frac{16\pi^2 q^2 r_F^6}{9\tau}\right) \quad (2.30)$$

Дифференцируя результат по  $v$ , получим:

$$P(v) = \frac{\partial F(v)}{\partial v} = \frac{2\pi q r_F^3}{3\sqrt{\tau v^3}} \Phi\left(v - \frac{16\pi^2 q^2 r_F^6}{9\tau}\right) \quad (2.31)$$

## 2.4 Аналитическое решение

Зависимость количества экситонов  $N$  от концентрации тушителей  $q$  при их равномерном распределении в пространстве следует из формулы (2.20) с учетом явного вида  $F(v)$  (формула (2.30)). Введём обозначения, позволяющие записать результат в компактном виде:

$$A = G\tau Q_d, \quad B^2 = \frac{r_i^6 4\pi n Q_d}{3r_{\min}^3} + 1, \quad C = \frac{4\pi}{3} r_F^3 \sqrt{Q_d} \quad (2.32)$$

Тогда количество экситонов равно:

$$N(q) = \frac{A}{B^2 - 1} \left( \frac{B^2 + (Cq)^2}{1 + (Cq)^2} \cdot \exp \left[ Cq\pi \left( \frac{1}{B} - 1 \right) + 2Cq \left( \arctan(Cq) - \frac{\arctan\left(\frac{Cq}{B}\right)}{B} \right) \right] - 1 \right) \quad (2.33)$$

Перейдём от количества экситонов к интенсивности ФЛ донорно-акцепторной смеси. Обычно измеряется нормированная зависимость интенсивности ФЛ от концентрации акцептора. Она пропорциональна полученному количеству экситонов (2.33). Таким образом, нормированная интенсивность ФЛ может быть получена нормировкой  $N(q)$  на количество экситонов в чистом полимере  $N(0)$ :

$$PL(q) = \frac{N(q)}{N(0)} = \frac{1}{B^2 - 1} \left( \frac{B^2 + (Cq)^2}{1 + (Cq)^2} \cdot \exp \left[ Cq\pi \left( \frac{1}{B} - 1 \right) + 2Cq \left( \arctan(Cq) - \frac{\arctan\left(\frac{Cq}{B}\right)}{B} \right) \right] - 1 \right) \quad (2.34)$$

Формула (2.34) представляет собой двухпараметрическую аналитическую формулу для зависимости нормированной ФЛ от концентрации тушителей в случае их однородного распределения в плёнке. Вид кривой тушения ФЛ для различных параметров  $B$  и  $C$  приведён на Рис. 26. Видно, что тушение ФЛ относительно слабо зависит от параметра  $B$  (Рис. 26а), связанного с радиусом Фёрстера  $r_i$ , отвечающему переносу энергии между сопряженными сегментами полимера, по сравнению с зависимостью от параметра  $C$ , связанного с переносом энергии с полимера на тушитель (Рис. 26б).

Нетрудно получить асимптотику кривой тушения ФЛ при больших концентрациях тушителей. Используя формулу (2.33), получим:

$$N(q) \xrightarrow{q \rightarrow \infty} \frac{A}{3(Cq)^2} + o\left(\frac{1}{q^2}\right) \quad (2.35)$$

Асимптотики (2.35) для некоторых значений  $C$  приведены на Рис. 26б.

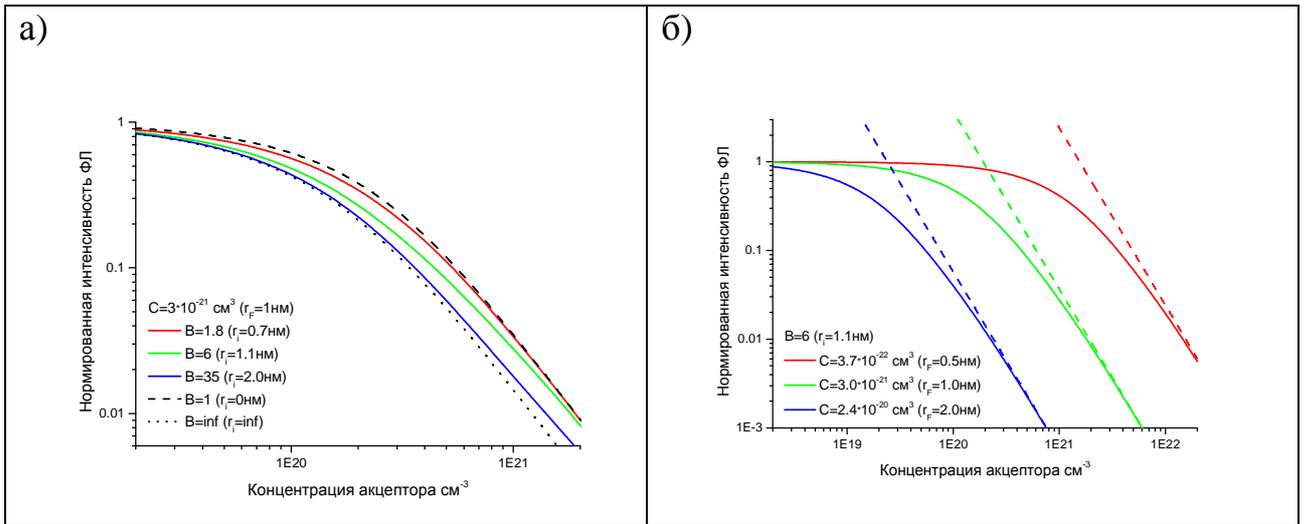


Рис. 26. Нормированные кривые тушения ФЛ для различных радиусов Фёрстера. Использовались следующие параметры  $n = 2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,  $Q_d = 0.5$ ,  $r_{\min} = 0.6 \text{ нм}$ . а) Кривые тушения ФЛ в зависимости от параметра  $B$ , связанного с радиусом переноса энергии между сопряжёнными сегментами полимера ( $r_i$ ). Пунктиром отмечены предельные асимптотические кривые тушения при  $r_i = 0$  и  $r_i \rightarrow \infty$ . б) Кривые тушения ФЛ в зависимости от параметра  $C$ , связанного с радиусом переноса энергии между сопряжёнными сегментами полимера и акцепторами ( $r_F$ ). Пунктиром показаны асимптотики кривых при высоких концентрациях акцептора ( $q \rightarrow \infty$ ).

В случае, когда перенос энергии между сопряженными сегмента полимера отсутствует, т.е.  $r_i = 0$  ( $B = 1$ ), также возможно записать асимптотическое приближение выражения (2.33):

$$N(q) \xrightarrow{B \rightarrow 1} A \left( 1 - Cq \left( \frac{\pi}{2} - \arctan(Cq) \right) \right) + o(B - 1) \quad (2.36)$$

В случае, когда перенос энергии между сопряженными сегмента полимера идёт максимально эффективно, т.е. при  $r_i \rightarrow \infty$  ( $B \rightarrow \infty$ ), можно записать асимптотическое выражение для формулы (2.33):

$$N(q) \xrightarrow{B \rightarrow \infty} \frac{A \exp \left[ 2Cq \left( \arctan(Cq) - \frac{\pi}{2} \right) \right]}{1 + (Cq)^2} \quad (2.37)$$

На Рис. 26а показаны асимптотики (2.36) и (2.37). Из них можно получить предельный вклад процесса переноса энергии между сопряжёнными сегментами полимера в тушение ФЛ:

$$\max \left( \frac{\lim_{B \rightarrow \infty} (N(q))}{\lim_{B \rightarrow +1} (N(q))} \right) = \frac{3}{e^2} \approx 0.4 \quad (2.38)$$

Таким образом, эффект миграции экситонов за счёт резонансного переноса энергии может приводить к дополнительному тушению ФЛ не более чем на ~60%.

## 2.5 Численное моделирование

Для проверки изложенной выше модели была написана программа численного моделирования тушения ФЛ в донорно-акцепторной смеси по методу Монте-Карло. Для этого задавался прямоугольный параллелепипед, который однородно заполнялся донорами и акцепторами (тушителями) с требуемой концентрацией. Каждому донору присваивалась случайная энергия по некоторому распределению  $g(E)$ . Так как ФЛ не зависит от формы  $g(E)$  (см. (2.20)), то для простоты было выбрано равновероятное распределение энергий на определённом отрезке энергий. Между донорами был возможен резонансный перенос энергии при условии, что энергия люминофора превосходит энергию хромофора. Перенос энергии с донора на тушитель определялся только расстоянием между ними и фёрстеровским радиусом взаимодействия  $r_F$ .

Радиусы переноса энергии между донорами и между донором и акцептором, а также вероятности ФЛ, безызлучательной релаксации и возникновения экситона за счёт поглощения задавались в программе. Также в программе задавались размеры параллелепипеда и концентрации доноров и акцепторов энергии.

Согласно приближениям модели мы пренебрегали взаимодействием различных экситонов друг с другом. Поэтому для более гибкой оптимизации численного расчёта рассматривался единственный экситон и измерялось его среднее время жизни. Далее из среднего времени жизни рассчитывалось среднее количество экситонов в параллелепипеде:

$$N = G \langle \tau \rangle = KVn \langle \tau \rangle \quad (2.39)$$

где  $K$  – вероятность поглощения,  $V$  – объём параллелепипеда,  $\langle \tau \rangle$  – среднее время жизни экситонов, а  $n$  – концентрация донора.

Для измерения времени жизни экситона он размещался на произвольном доноре не ближе чем на одну пятую диапазона к границе параллелепипеда по каждой из пространственных координат. Это позволяло избежать граничных эффектов и считать пространство однородным. Размеры параллелепипеда принимались равными 50 нм по каждой из координат. Было проверено, что дальнейшее увеличение размеров моделируемой области приводит к средней ошибке расчёта тушения ФЛ не более чем на 0.5%. Энергия создаваемого экситона всегда приравнивалась энергии донора, на котором он находился.

Далее для этого экситона рассчитывались вероятности следующих процессов: люминесценции, безызлучательной релаксации и переноса энергии на все доступные доноры и акцепторы. Вероятность совершения некоторого события за малый промежуток времени может быть выражена через скорость совершения события умноженную на промежуток времени:

$$p_i = v_i \Delta t \quad (2.40)$$

Чтобы определить, произошло ли событие с вероятностью  $p_i$ , достаточно сгенерировать псевдослучайное число  $\chi$  и проверить условие  $\chi < p_i$ . Можно показать, что условная вероятность произойти только событию  $i$  для малых  $\Delta t$  равна:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( p_i \prod_{i \neq j} (1 - p_j) \right) = p_i \quad (2.41)$$

Таким образом, имея набор из  $M$  возможных событий и малый промежуток времени  $\Delta t$ , можно определить произошло ли какое-либо из событий, используя только одно случайное число. Для этого необходимо расположить отрезки, соответствующие каждому из событий, на числовой прямой, начиная с нуля (см. Рис. 27). Тогда выполнение события  $j$  можно определить из условия:

$$\sum_{i=1}^{j-1} p_i < \chi < \sum_{i=1}^j p_i \quad (2.42)$$

При этом если  $\chi > \sum_{i=1}^M p_i$ , то за время  $\Delta t$  ничего не происходит. Это означает, что в среднем какое либо из событий будет происходить через время  $\Delta t > \left(\sum_{i=1}^M \nu_i\right)^{-1}$ . Если сделать  $\Delta t$  равным  $\left(\sum_{i=1}^M \nu_i\right)^{-1}$ , то на каждое сгенерированное случайное число будет приходиться одно событие согласно (2.42). Использование такого подхода позволяло увеличить скорость численного счёта.

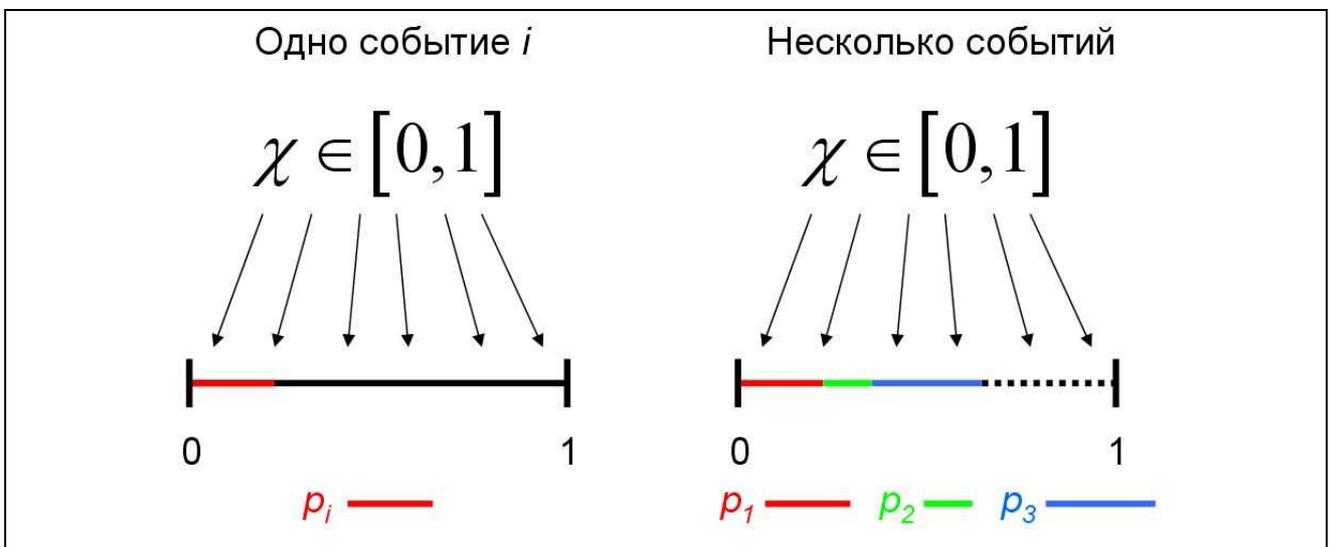


Рис. 27. Иллюстрация к методу определения совершения события за некоторый промежуток времени с помощью генерации псевдослучайного числа.

Вычисления времени жизни продолжались до тех пор, пока стандартная ошибка не становилось меньше заданного порога (0.5%). После этого процесс повторялся для другой концентрации акцепторов. Было проверено, что результаты повторных численных экспериментов для тех же используемых параметров имеют стандартное отклонение около 1% от результата.

Были проведены численные эксперименты с варьированием радиуса переноса энергии на акцептор, квантового выхода ФЛ и радиуса междонорного переноса энергии. Для каждого значения параметров задачи строились кривые тушения ФЛ и проводилась модельная аппроксимация по формуле (2.33). Некоторые кривые тушения ФЛ вместе с их модельными аппроксимациями

представлены на Рис. 28. Как видно из рисунка, модельная кривая тушения ФЛ прекрасно аппроксимирует данные численного моделирования и позволяет определить параметры аппроксимации с высокой точностью. В первую очередь это касается параметра  $B$ , значение которого слабо влияет на тушение ФЛ. Параметр  $A$ , связанный с тушением за счёт безызлучательной релаксации, совпадал с теоретическим значением с высокой точностью и поэтому его значение фиксировалось при модельной аппроксимации для снижения числа варьируемых параметров.

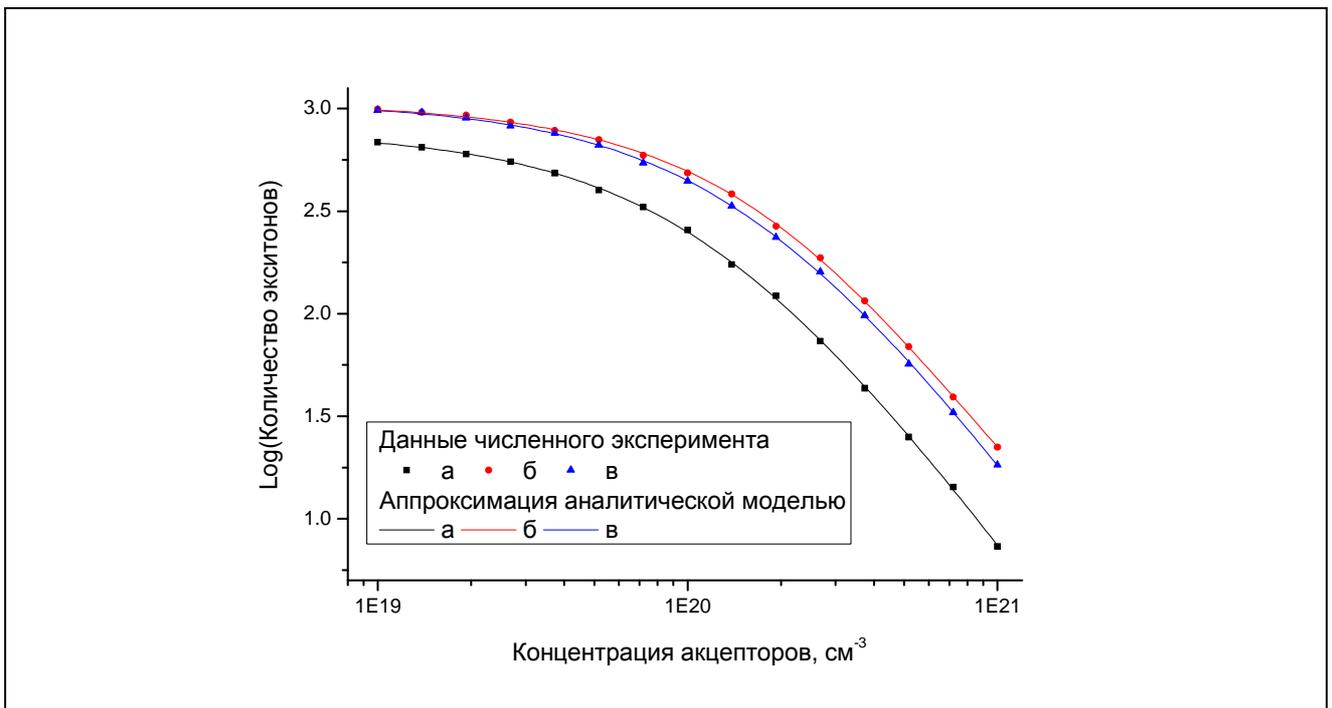


Рис. 28. Результаты численного моделирования с параметрами  $K = 10^8 \text{ Гц}$ ,  $n = 2.17 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ,  $\tau_R = 50 \text{ пс}$ ,  $r_F = 1.4 \text{ нм}$  и а)  $\tau = 67 \text{ пс}$ ,  $r_i = 1 \text{ нм}$ ; б)  $\tau = 200 \text{ пс}$ ,  $r_i = 1 \text{ нм}$ ; в)  $\tau = 200 \text{ пс}$ ,  $r_i = 1.5 \text{ нм}$ .

Полученные в результате численного эксперимента зависимости параметра  $C$  от времени жизни ФЛ, времени безызлучательной релаксации и значения радиуса Фёрстера для переноса энергии на акцептор вместе с теоретическими кривыми (см. (2.32) и (2.3)) представлены на Рис. 29. Как видно из рисунка, численное моделирование прекрасно согласуется с представлением (2.32) для параметра  $C$ .

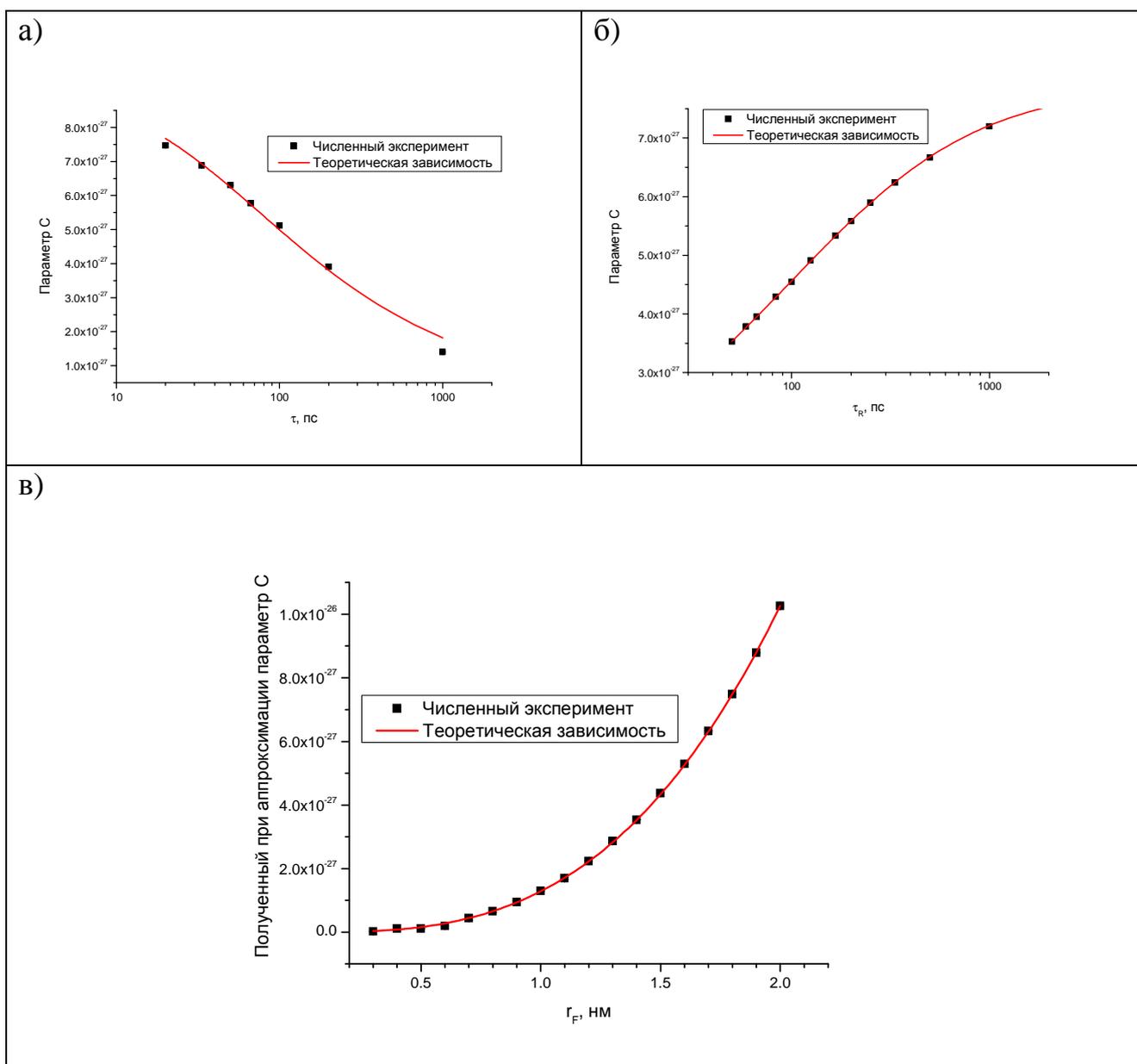


Рис. 29. Зависимость параметров  $C$ , полученных при модельной аппроксимации численно моделированных кривых тушения, от а) времени люминесценции  $\tau$ , б) времени безызлучательной релаксации  $\tau_R$ , в) радиуса Фёрстера для переноса энергии на акцептор  $r_F$ . При моделировании использовались следующие значения постоянных параметров:  $K = 10^8$  Гц,  $n = 2.17 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ,  $\tau_R = 50$  пс,  $r_F = 1.4$  нм,  $\tau = 67$  пс,  $r_i = 1$  нм, концентрация тушителей  $q \in [10^{19}, 10^{21}] \text{ см}^{-3}$  содержала 15 точек.

Параметр  $B$  относительно слабо влияет на тушение ФЛ. Нетрудно заметить, что обе асимптоты связанные с предельными значениями параметра  $B$  имеют одинаковую форму (см. Рис. 26) и могут быть полностью описаны изменением параметра  $C$ . Поэтому модельная аппроксимация для определения параметра  $B$  в зависимости от радиуса междонорного переноса энергии

проводилась при фиксации параметра  $C$  на его теоретическом значении. Таким образом, варьировался только один параметр. Зависимость параметра  $B$  от радиуса междонорного переноса энергии и теоретическая аппроксимация согласно выражению (2.32) для параметра  $B$  приведены на Рис. 30. Аппроксимация проводилась для определения коэффициента перед радиусом междонорного переноса энергии, так как он содержит  $r_{\min}$ , значение которого не вводилось в программе. Как видно из рисунка, зависимость параметра  $B$  от радиуса междонорного переноса энергии полностью соответствует представлению (2.32). По полученному из аппроксимации коэффициенту перед радиусом междонорного переноса энергии было рассчитано минимальное расстояние между донорами, составившее  $r_{\min} = 1,5$  нм. Это значение примерно равняется среднему расстоянию между наиболее близкими донорами при равномерной упаковке доноров в пространстве – 1,3 нм.

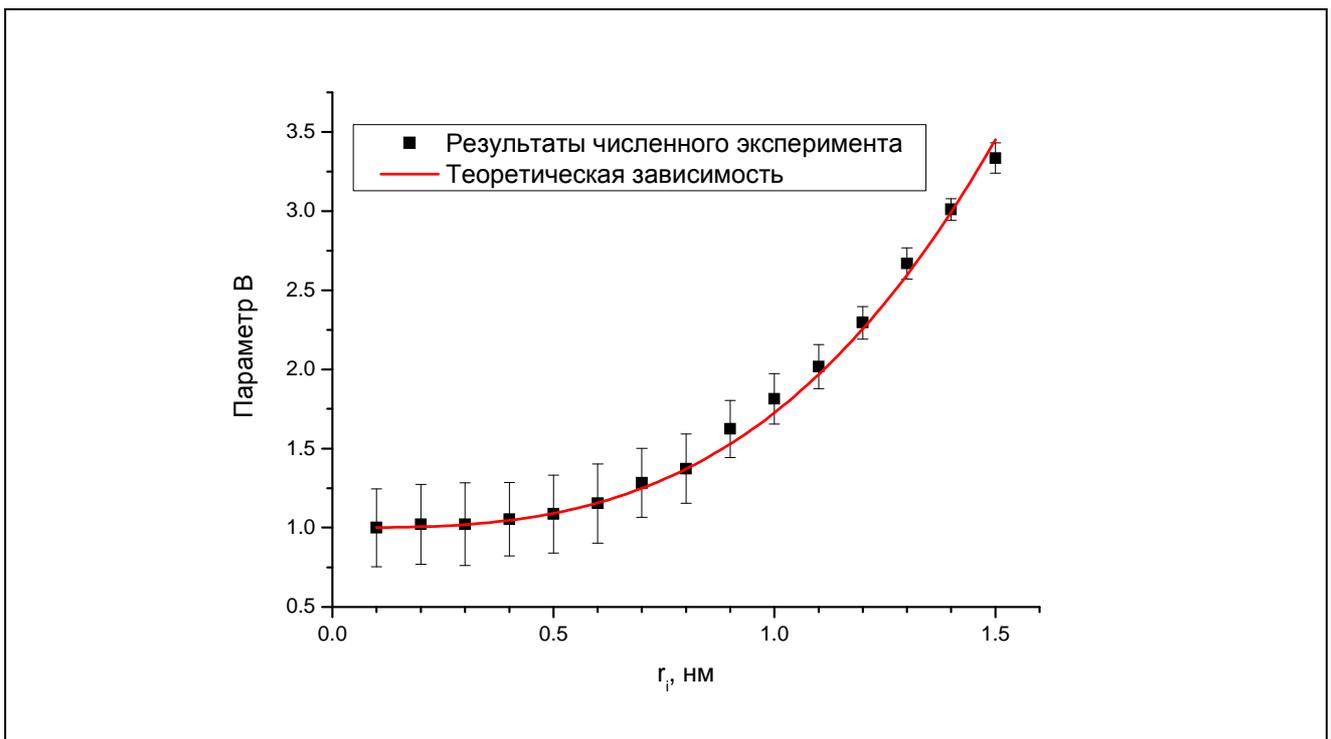


Рис. 30. Зависимость параметра  $B$ , полученного при модельной аппроксимации численно смоделированных кривых тушения, от радиуса Фёрстера для междонорного переноса энергии  $r_i$ . При моделировании использовались следующие значения параметров:  $K = 10^8$  Гц,  $n = 2.17 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup>,  $\tau_R = 50$  пс,  $r_F = 1.4$  нм,  $\tau = 67$  пс, концентрация тушителей  $q \in [10^{19}, 10^{21}]$  см<sup>-3</sup> и содержала 15 точек.

Численное моделирование позволило получить кривые тушения ФЛ с точностью, недостижимой пока в реальных экспериментах. Следует учитывать, что условия моделирования во многом отличаются от реальных. В частности используется точечное представление для люминофоров и хромофоров, не учитываются температурные эффекты и ориентации дипольных моментов перехода в локальном окружении люминофора. Тем не менее, полученные результаты не только верифицируют модельную зависимость (2.33), но и позволяют получить оценку параметра минимального расстояния  $r_{\min}$ , не задаваемого явно в аналитической модели (см. пункт 2.4).

## 2.6 Анализ результатов и их обсуждение

Полученная зависимость (2.17) позволяет рассчитать стационарную энергетическую плотность экситонных состояний в смеси полупроводникового полимера с тушителями ФЛ при наличии переноса энергии между донорами (сопряженными сегментами полимера). Энергетическое распределение может наблюдаться в эксперименте в спектрах горячей ФЛ [142], однако, за счёт быстрой энергетической релаксации, связанной с переходами между сопряжёнными сегментами, спектры стационарной ФЛ практически всегда соответствуют красной границе энергетического распределения сопряжённых сегментов.

Более простая зависимость получена для полного количества экситонов (2.20). Она не зависит от формы функции плотности энергетических состояний сопряжённых сегментов полимера  $g(E)$ , что согласуется с литературными данными [134]. В формулах (2.17) и (2.20) не конкретизируется механизм тушения ФЛ или концентрация тушителей, которые заложены в функцию распределения вероятностей тушения -  $P(\nu)$ . Это является важным свойством модели, так как оно позволяет учесть различные механизмы тушения, например фотоиндуцированный перенос заряда на электронный акцептор. Напомним, что одно и то же вещество может являться как энергетическим, так и электронным

акцептором (например, фуллерены). При этом в первом случае важно оптическое поглощение акцептора, а во втором случае - его электронное сродство.

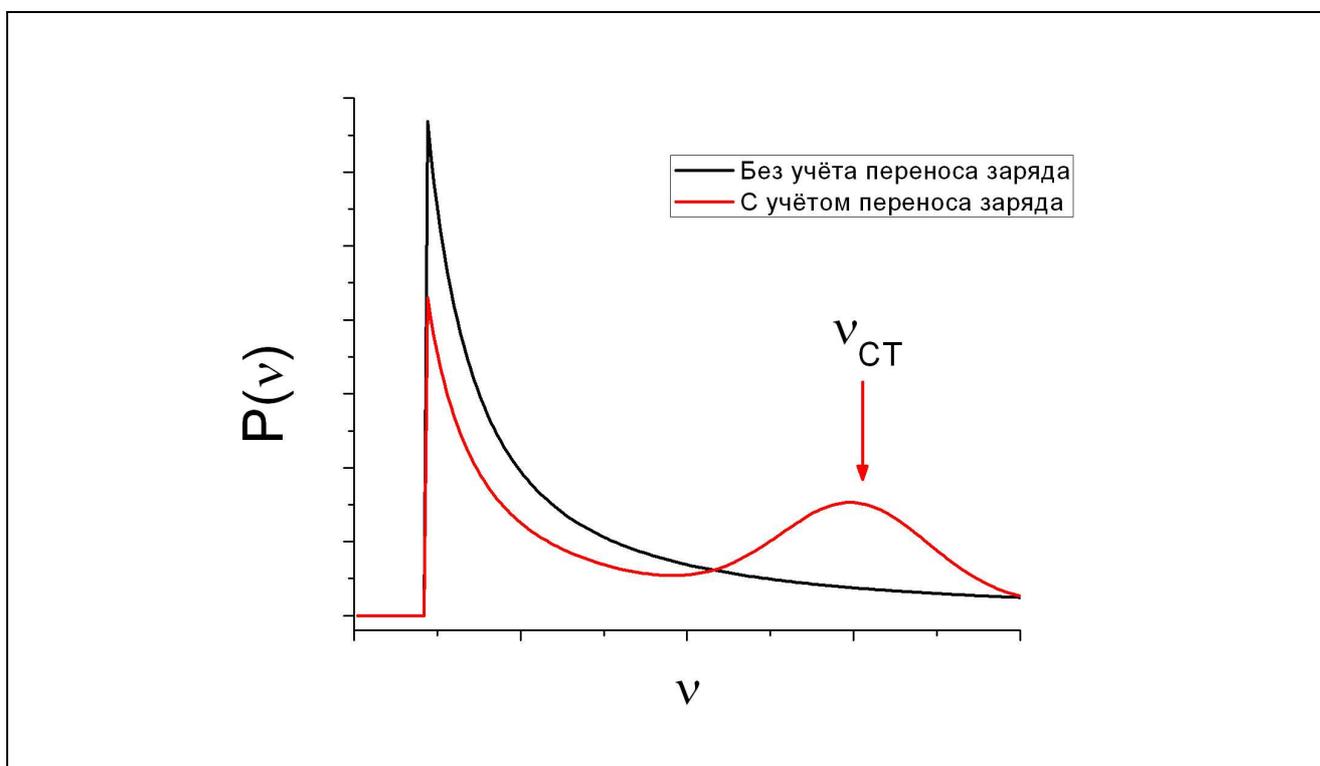


Рис. 31. Иллюстрация изменения функции распределения по скоростям тушения  $P(v)$ , соответствующей тушению через резонансный перенос энергии, при учёте фотоиндуцированного переноса заряда с донора на электронный акцептор.

Тушение через фотоиндуцированный перенос заряда подразумевает перенос заряда на расстояния порядка нескольких ангстрем, когда перекрываются молекулярные орбитали возбуждённых состояний полимера и электронного акцептора. Высокая эффективность переноса заряда в смесях полупроводниковых полимеров с электронными акцепторами может быть связана с делокализацией экситона вдоль сопряжённого сегмента цепи полимера и его пространственной миграцией. Таким образом, учёт фотоиндуцированного переноса заряда будет приводить к дополнительному тушению, которое будет увеличивать значение  $P(v)$  вблизи скорости тушения, соответствующей процессу переноса заряда. При этом значения  $P(v)$  будут уменьшаться во всех остальных точках из-за условий нормировки. На Рис. 31

изображено изменение функции  $P(v)$  в случае если распределение скоростей тушения через перенос заряда имеет форму гауссова пика с центром в  $v_{CT}$ . Предположив, что перенос заряда приводит к предельно быстрому тушению в тех случаях, когда акцептор находится вблизи сопряжённого сегмента и к отсутствию тушения в обратном случае, можно учесть его в модели простой перенормировкой  $P(v)$ .

Функция  $P(v)$  позволяет также учитывать пространственное распределение акцептора, например, описывать агрегацию, имеющую место при высоких концентрациях акцептора. Отметим, что не при всех  $P(v)$  будет получаться аналитическое выражение для скорости тушения, т. к. интегралы в формулах (2.17) и (2.20) могут не записываться в аналитической форме. Тем не менее, для пространственно однородного распределения тушителей, действующих через резонансный перенос энергии, была получена соответствующая функция  $P(v)$  (2.31), которая позволила представить зависимость количества экситонов от концентрации тушителей в аналитической форме (2.33). При этом нормированная зависимость интенсивности ФЛ от концентрации энергетических акцепторов (2.34) содержит всего два параметра, которые являются комбинациями физических величин, описывающих систему (см. (2.32)). Параметр  $B$  связан с переносом энергии между донорами, а параметр  $C$  - с переносом энергии с донора на акцептор (тушитель).

Получены простые асимптотические приближения формулы (2.34) при больших концентрациях акцептора (формула (2.35)), а также при предельных значениях эффективности переноса энергии между донорами (формулы (2.36) и (2.37)). Асимптотические зависимости позволили определить максимальный вклад переноса энергии между сопряжёнными сегментами полимера в тушение ФЛ (см. формулу (2.38)), составивший ~60%. При этом тушение ФЛ гораздо более чувствительно к радиусу Фёрстера переноса энергии между донором и акцептором: изменение радиуса в два раза приводит к изменению

интенсивности ФЛ почти на два порядка величины (см. Рис. 26). Это легко объяснить. Как видно из вероятности переноса энергии (1.10), увеличение радиуса переноса энергии с сопряжённого сегмента полимера на энергетический акцептор в  $n$  раз приводит к увеличению вероятности тушения в  $n^6$  раз, в то время как увеличение радиуса Фёрстера для переноса энергии между сопряжёнными сегментами приводит лишь к увеличению покрываемого экситоном пространства. Такой косвенный механизм может увеличить вероятность тушения только для тех экситонов, которые оказались далеко от акцепторов.

Слабое влияние параметра  $B$ , связанного с междонорным переносом энергии, на тушение ФЛ приводит к более высокой погрешности его определения при модельной аппроксимации чем у параметра  $C$  (см. Рис. 30). В реальном эксперименте значение этого параметра сложно установить из-за экспериментальной ошибки, превышающей вклад междонорного переноса энергии в тушение ФЛ. Численное моделирование позволило получить кривые тушения с точностью, достаточной для определения не только параметра  $C$ , но и параметра  $B$ . Полученные зависимости параметров аппроксимации от параметров задачи (см. (2.32)) совпадают с теоретическими, что позволяет проверить аналитическую модель. При этом выражение, описывающее параметр аппроксимации  $C$  содержит всего два параметра задачи: радиус переноса энергии на акцептор и квантовый выход ФЛ. Выражение для параметра  $B$  сложнее и содержит минимальный радиус между сопряжёнными сегментами. Численное моделирование позволило установить, что значение этого радиуса примерно равняется расстоянию между соседними сопряжёнными сегментами при плотной упаковке -  $r_{\min} = 1.5$  нм. Это согласуется с физическим смыслом параметра  $r_{\min}$ , определяющего минимальное расстояние между сопряжёнными сегментами.

При росте радиуса междонорного переноса энергии кривая тушения ФЛ с ростом концентрации акцептора постепенно переходит от асимптотического

поведения при  $B \rightarrow \infty$ , до асимптотического поведения при  $B = 1$  (см. Рис. 26а). Из Рис. 26а видно, что в области высоких концентраций обе асимптотики отличаются фиксированным множителем. Т. е. для перехода с одной асимптотики на другую в этой области концентраций достаточно изменить значение параметра  $C$ , а не параметра  $B$ . Это может привести к ошибке при модельной аппроксимации экспериментальных кривых стационарного тушения ФЛ, связанной с неполными знаниями об их поведении вне пределов выбранного диапазона концентраций акцептора. Таким образом, при больших радиусах междонорного переноса энергии, его влияние на кривую тушения ФЛ ощутимо только в области высоких концентраций акцептора. Однако приготовление плёнок с высокой концентрацией однородно распределённого акцептора может быть затруднено из-за возможной агрегации акцептора.

В развитой модели единственным механизмом перемещения экситона в пространстве был резонансный перенос энергии. Однако, для экситонов возможен также перенос экситона между сопряжёнными сегментами полимера по механизму Декстера [143], который происходит при перекрытии молекулярных орбиталей донора и акцептора энергии. Этот процесс приводит к дополнительной пространственной миграции экситонов, но является близкодействующим. Поэтому можно ожидать, что его вклад мал по сравнению с миграцией экситона за счёт переноса энергии по механизму Фёрстера и приведёт лишь к незначительному завышению радиуса переноса энергии между донорами.

Использование усреднённой концентрации сопряжённых сегментов  $g(E)$  при подсчёте средней вероятности внутридонорных переходов (формулы (2.5) и (2.7)) не совсем корректно, т. к. на малых расстояниях от экситона количество доступных для переноса энергии сопряжённых сегментов становится меньше единицы. Тем самым, в модели можно обнаружить меньше одного хромофора на расстоянии  $r_{\min}$ . Благодаря гиперболической зависимости вероятности переноса энергии он, скорее всего, будет происходить именно на этот

"неполный" хромофор, так как он расположен наиболее близко к экситону. Это приводит к искусственному завышению частоты переноса энергии между донорами. Таким образом, радиус фёрстеровского взаимодействия внутридонорных переходов вместе с  $r_{\min}$  носят оценочный характер.

Подчёркнём еще раз, что универсальность фёрстеровского переноса энергии и малое количество условий для его работы делают его эффективным механизмом тушения ФЛ в донорно-акцепторных смесях. Развита аналитическая модель позволяет описывать стационарное тушение ФЛ в однородной смеси полупроводникового полимера и энергетического акцептора и использует всего два подгоночных параметра. В модели учитывается мультихроматическая структура полупроводникового полимера и связанная с ней пространственная и энергетическая миграция экситонов. Модель применима и для более сложных случаев, когда акцептор распределён в пространстве неоднородно, и для описания других процессов тушения, таких как фотоиндуцированный перенос заряда. Получено, что вклад пространственной миграции экситонов через резонансный перенос энергии в тушение ФЛ может достигать 60%. Показано, что модель хорошо согласуется с результатами численного моделирования.

## **ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И АППАРАТУРА.**

### **3.1 Приготовление образцов**

В настоящем параграфе описана процедура приготовления образцов донорно-акцепторных композиций полупроводникового полимера МEG-ПФВ и различных акцепторов. Описана методика приготовления плёнок насыщенного полимера, содержащих небольшую концентрацию производных фуллерена для дальнейшего измерения их молярной экстинкции.

#### *Донорно-акцепторные композиции*

Приготовление плёнок донорно-акцепторных смесей включает в себя приготовление растворов компонент смеси, смешивание растворов, нанесение смеси растворов на подложку и удаление растворителя.

Масса вещества каждой из компонент смеси и объём растворителя рассчитывались так, чтобы контролировать погрешность концентрации результирующего раствора. Масса вещества превышала 2 мг, объём растворителя превышал 1 мл. Электронные весы фирмы Acculab с абсолютной точностью измерения массы 0.1 мг нормировались на массу колбы, а затем в колбу засыпалась необходимая масса. Далее на дозаторе с погрешностью 5 мкл отмерялся необходимый объём растворителя и выливался в колбу с веществом. Концентрация веществ в растворе была меньше порога растворимости (не более 5 г/л для полимера МEG-ПФВ и не более 2 г/л для акцепторов). При растворении полимера получившуюся смесь размешивали на магнитной мешалке при температуре около 40°C в течение минимум 8 часов. Низкомолекулярные акцепторы полностью растворялись без размешивания. После полного растворения растворы компонент смешивали.

Плёнки донорно-акцепторных композиций готовили двумя методами: поливом и центрифугированием. Поливную плёнку готовили путем нанесения 0.2 мл раствора смеси на горизонтальную стеклянную подложку диаметром

2 см. Далее каплю механически распределяли по подложке. Дальнейшее выравнивание поверхности раствора достигалось силами поверхностного натяжения. Высыхание проходило в естественной и аргоновой атмосфере в течение минимум 6 часов. Метод центрифугирования заключается в раскручивании подложки после нанесения капли, при котором основная часть капли удаляется центробежными силами, а оставшийся растворитель быстро испаряется. Скорость вращения поддерживалась равной 1300 об/мин, время вращения составляло 30 секунд.

### ***Плёнки производных фуллеренов в полимерной матрице***

Как уже было отмечено в Главе 1, спектр экстинкции производных фуллерена в твёрдой фазе может отличаться от полученного в растворе. Его измерение позволит более точно оценить радиус переноса энергии на производные фуллеренов в донорно-акцепторной смеси. Для измерения молярной экстинкции достаточно измерить спектр поглощения плёнки насыщенного полимера с примесью, зная молярную концентрацию примеси в плёнке и толщину плёнки. Желательно, чтобы используемый нейтральный полимер не поглощал в интересующем нас спектральном диапазоне.

Нами был выбран полимер полиметилметакрилат (ПММА). Чтобы достичь удобно измеримой высокой оптической плотности плёнки смеси ПММА и акцептора необходимо либо увеличивать молярную концентрацию акцептора, либо увеличивать толщину плёнки. Мы выбирали концентрацию акцептора достаточно низкой, чтобы его молекулы при их геометрически равномерном расположении были разделены двумя поперечными размерами звена молекулы полимера. При такой концентрации примеси толщина плёнки ПММА должна быть порядка длины волны зондирующего излучения (~500 нм) чтобы обладать достаточной оптической плотностью. В спектре пропускания такой плёнки будут присутствовать сильные интерференционные полосы. Чтобы снизить этот эффект мы добивались толщины плёнки порядка 100 мкм. При этом неровность поверхности плёнки на поперечных масштабах около 3 мм

сглаживает интерференционные эффекты. Толщина плёнки измерялась на профилометре с точностью порядка 5%.

Приготовление плёнки включало в себя растворение исходных веществ в растворителе (хлорбензоле, толуоле), их смешивание и высыхание. Относительная молярная концентрация акцептора к звену полимера была достаточно низкой чтобы обеспечить оптическую плотность плёнки в диапазоне 0.1-3 в спектральной области люминесценции полупроводникового полимера МEG-ПФВ. Концентрация веществ в растворе подбиралась меньше предела растворимости. Масса полимера подбиралась такой, чтобы толщина плёнки составляла 100 мкм. Массы компонент смеси отмерялись на электронных весах фирмы Acculab с погрешностью 0.1 мг. Растворы ПММА и акцептора смешивались, а получившаяся смесь заливалась в измерительную кювету с дном из оптического стекла. В случае если объем кюветы не позволял уместить весь объем раствора, то он доливался по мере испарения растворителя. Полное удаление растворителя достигалось в течение 10-30 дней.

### **3.2 Спектроскопия фотолюминесценции**

В настоящем параграфе описана методика измерения относительной интенсивности (тушения) ФЛ.

#### ***Используемая аппаратура***

Синхронный детектор SR830 фирмы "Stanford Research Systems". Данный синхронный детектор работает в диапазоне частот от 1 мГц до 100 кГц, с временем усреднения от 10 мкс до 30 кс. Диапазон чувствительности SR830 меняется ступенчато от 2 нВ до 1 В. Аппарат может управляться через последовательный интерфейс по протоколу RS232.

Однорешёточный монохроматор МДР-4 фирмы "ЛОМО" со сменными дифракционными решётками. Использовались решётки 600 для спектрального диапазона 800-1960 нм и 1200 штрихов/мм для диапазона 400-980 нм. Монохроматор был автоматизирован оригинальной системой, состоящей из

шагового двигателя, вращающего дифракционную решётку, и контроллера шагового двигателя, управляемого по протоколу USB. Измерение спектров осуществляется специальной компьютерной программой с возможностью задания количества усреднений, спектрального диапазона и шага измерений.

Непрерывные лазеры. Использовались два лазера с длинами волн 532 и 665 нм. Лазер с длиной волны 532 нм, работающий на второй гармонике излучения кристалла Nd:YAG с оптической накачкой, имел максимальную мощность излучения 300 мВт. Лазер с длиной волны 665 нм - полупроводниковый с блоком стабилизации температуры, регулировки и контроля мощности излучения. Максимальная мощность лазера составляла 96 мВт.

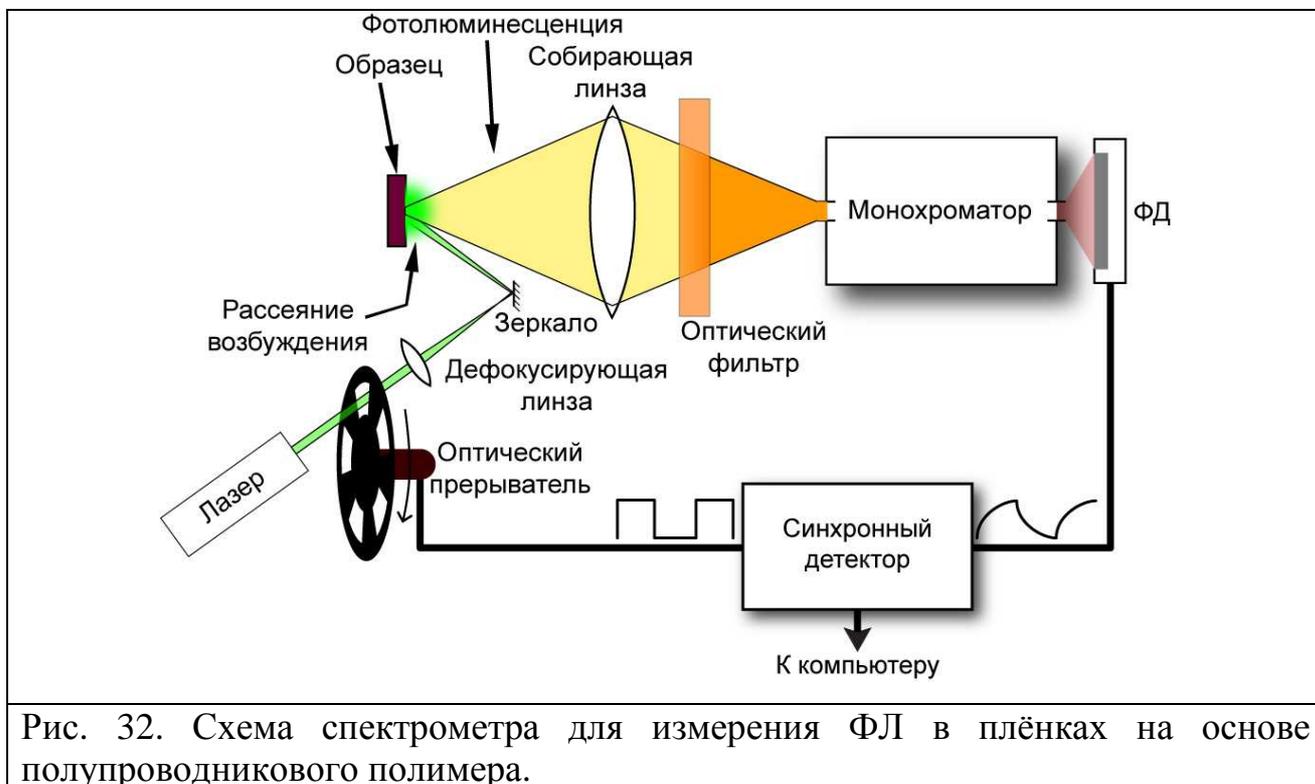
Галогеновая лампа мощностью 60 Вт. Лампа была оснащена задним отражателем в виде сферического зеркала с диаметром 6 см и радиусом кривизны около 5 см. Спираль лампы располагалась в центре сферы зеркала, так что излучение спирали фокусировалось обратно на неё. Это позволяло увеличить эффективную интенсивность излучения лампы в направлении образца. Питание лампы обеспечивалось специальным стабилизированным блоком питания с выходным напряжением 12 В.

Фотодетекторы. Использовались два фотодетектора для двух спектральных диапазонов монохроматора МДР-4. Для диапазона 400-980 нм использовался специальный фотодетектор на основе кремния. Фотоприёмник был оснащён усилителем с рабочим диапазоном частот до 5 кГц. Для диапазона 800-1960 нм использовался фотоприёмник на основе InGaAs с температурной стабилизацией, обладающий чувствительностью к длинам волн до 2 мкм.

Оптический прерыватель SR-510 фирмы "Stanford Research Systems". Оптический прерыватель состоял из блока ручного управления, мотора с креплением и датчиком оборотов. К мотору прикреплялся металлический диск диаметром 10 см с шестью равномерно идущими отверстиями, служащими для пропускания света. Блок управления позволял регулировать частоту прерывания от 5 до 800 Гц. Сквозность модуляции составляла 50%.

При необходимости использовалась диафрагма в форме усечённого конуса из непрозрачной чёрной бумаги. Раствор конуса был не менее 50 градусов. Диаметр отверстия составлял 2 мм.

### *Спектрометр для измерения ФЛ*



Спектрометр включал в себя лазер с длиной волны 532 нм, монохроматор, синхронный детектор, кремниевый фотоприёмник, оптический прерыватель, оптическую схему фокусировки ФЛ и компьютер (см. Рис. 32). Интенсивность излучения на образце и сечение пучка лазера регулировались с помощью системы фильтров (на рисунке не показаны) и дефокусирующей линзы. В монохроматоре была установлена дифракционная решётка 1200 шт/мм. Аппаратная функция монохроматора имела ширину по полувысоте менее 2 нм. Собирающая линза была двояковыпуклая с фокусным расстоянием 6.5 см и диаметром 5.5 см. Частота механического прерывателя света была 75 Гц, что позволяло избежать электромагнитных наводок сети электропитания на частоте 50 Гц и оптических шумов ламп освещения на частоте 100 Гц. Время усреднения синхронного сигнала составляло от 300 мс до 1 с.

Для фильтрации рассеянного от образца лазерного излучения использовался цветной светофильтр ОС-14 толщиной 5 мм. Данный фильтр обеспечивает практически полное пропускание длин волн в полосе 600–1000 нм, где проводилось измерение спектра ФЛ. Для подавления ФЛ светофильтра, он располагался в достаточном отдалении от входной щели монохроматора (5 см), а также изолировался от попадания бликов лазерного излучения. Отдельно контролировалось, что ФЛ светофильтра влияет на измеряемые спектры незначительно.

Мощность излучения накачки на образце составляла 15 мВт. Излучение накачки фокусировалось на образце в круглое пятно с диаметром 3 мм, так что средняя интенсивность падающего света достигала  $0,2 \text{ Вт/см}^2$ .

### ***Тушение фотолюминесценции***

Тушение ФЛ измерялось для плёнок, приготовленных методами полива и центрифугирования. Измерения проводили в лабораторных условиях при комнатной температуре. Коррекция спектров на спектральный отклик аппаратуры не проводилась.

В начале измерения тушения ФЛ длина волны монохроматора устанавливалась на 600 нм, что соответствует максимуму измеряемой ФЛ полимера после светофильтра ОС14. Измерения ФЛ проводились на одной длине волны (600 нм) в нескольких точках (3-5) на образце. Далее из полученных данных рассчитывалось среднее значение и статистическая ошибка эксперимента. Такая методика позволяла проводить измерения в каждой точке за время порядка 2-3 секунд и избежать фотодеградации плёнки. Было проверено, что форма спектров ФЛ донорно-акцепторных смесей не зависит в пределах погрешности эксперимента от концентрации акцептора.

Пленки, приготовленные методом полива, были оптически толстыми на длине волны возбуждения (532 нм), т.е. возбуждающее лазерное излучение полностью поглощалось.

Плёнки, приготовленные методом центрифугирования, имели оптическую толщину порядка 0,3. Измерения тушения ФЛ проводились в тех же условиях, что и для плёнок, приготовленных методом полива. Далее результаты нормировались на долю поглощаемого излучения возбуждения на длине волны 532 нм. Поглощение плёнок различалось из-за разной молярной концентрации полупроводникового полимера в растворе смеси, что приводило к различной толщине получаемых плёнок.

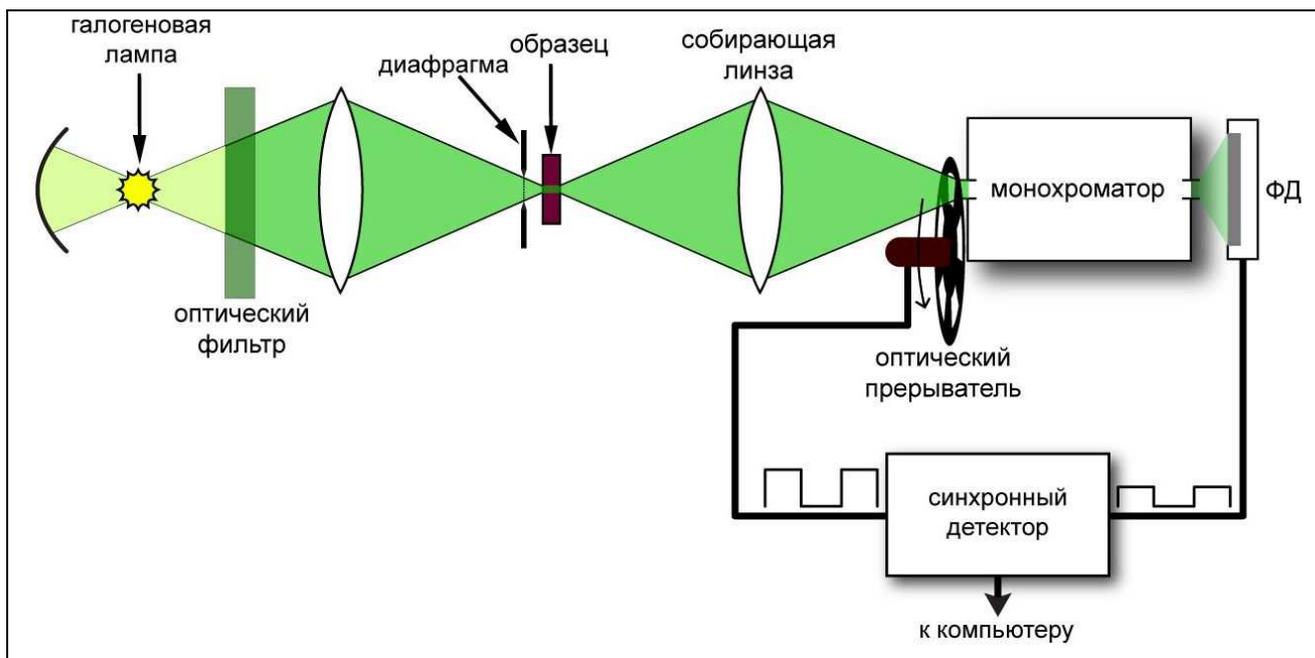


Рис. 33. Схема установки для измерения оптического поглощения в плёнках на основе полупроводникового полимера, приготовленных методом центрифугирования.

Установка по измерению поглощения приведена на Рис. 33. В качестве источника оптического излучения использовалась галогеновая лампа накаливания с оптическим стеклом ЗС-1, обеспечивающем частичное пропускание света в диапазоне 480-580 нм. Использовалась диафрагма, установленная вплотную к образцу для направления всего измеряемого светового потока через него. Монохроматор устанавливался на длину волны 532 нм. Частота прерывания накачки была 75 Гц. Измерялась интенсивность света в присутствии и отсутствии образца. Поглощение рассчитывалось по

формуле  $1 - B - \frac{T_s}{T_0}$ , где  $B$  – доля потерь на отражение и рассеяние проходящего

пучка,  $T_s$  и  $T_0$  - пропускание установки с образцом и без образца соответственно. Измерение ФЛ и поглощения проводились в 4-5 точках на образце. Статистические значения стандартного отклонения использовались при расчёте погрешности эксперимента. Средние значения использовались как результат измерения.

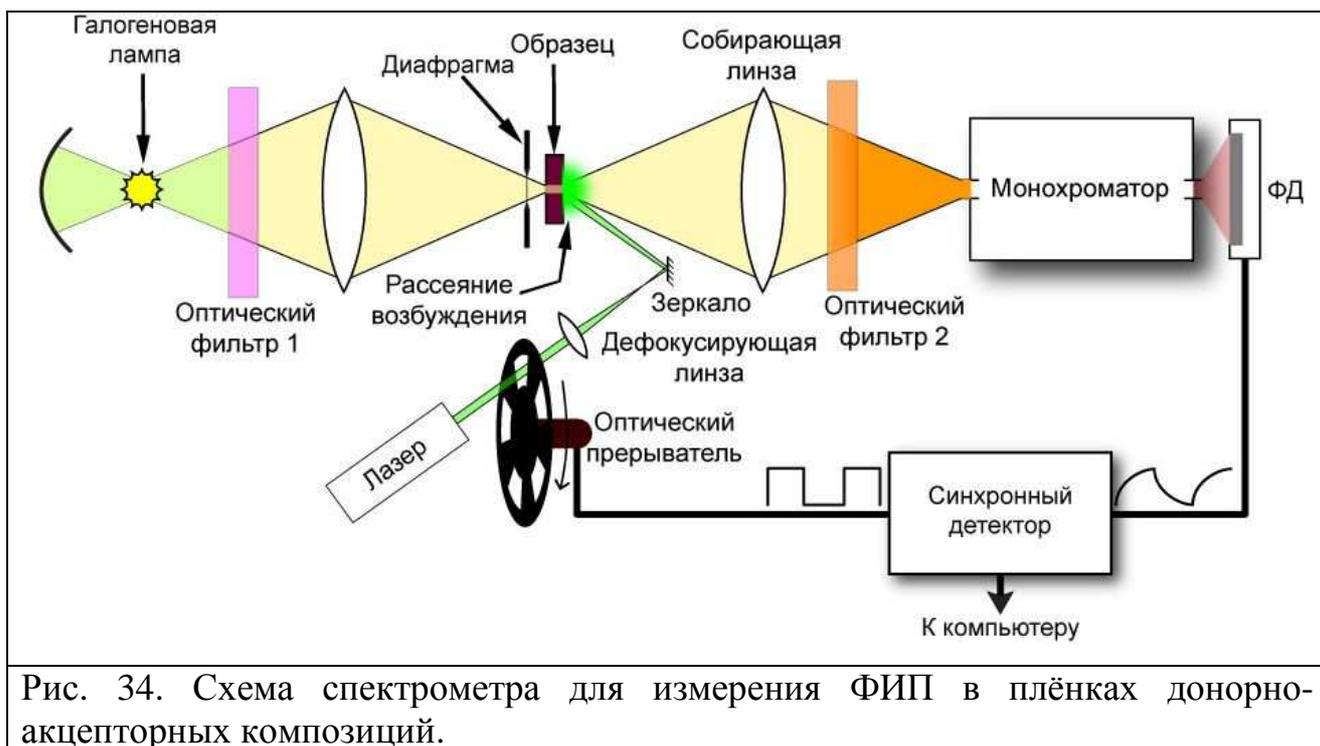
Для корректной модельной аппроксимации необходимо использовать экспериментальные данные тушения ФЛ в плёнках с однородным перемешиванием компонент смеси. Степень перемешивания и её влияние на тушение ФЛ можно оценить с помощью анализа кривых тушения ФЛ в плёнках, приготовленных разными методами. Для этого выделялись концентрации, при которых происходило характерное для кластеризации акцептора снижение темпов тушения ФЛ. При этом кластеризация в плёнках, приготовленных методом полива, должна была проявиться при меньших концентрациях акцептора, чем в плёнках, приготовленных методом центрифугирования. Для модельной аппроксимации выбиралась либо кривая для плёнок, приготовленных методом полива, как обладающая меньшей погрешностью измерения, либо, в случае слишком низкого порога кластеризации, кривая тушения ФЛ для плёнок, приготовленных методом центрифугирования, как обладающая большим количеством подходящих экспериментальных точек. Выбор делался для достижения наименьшей итоговой погрешности аппроксимации.

### **3.3 Спектроскопия фотоиндуцированного поглощения**

В настоящем параграфе описаны методики измерения спектров фотоиндуцированного поглощения (ФИП), применяемые в данной работе. Аппаратный комплекс применялся для измерения спектров ФИП, а также относительной интенсивности ФИП различных смесей. Аппаратура, используемая в установке, описана в пункте 3.2.

## Спектрометр для измерения ФИП

Спектрометр состоял из галогеновой лампы, лазеров с длинами волн излучения 532 и 665 нм, монохроматора, синхронного детектора, оптического прерывателя, фотоприёмника на основе InGaAs, азотного прокачного криостата, оптической схемы фокусировки сигнала и системы оптических фильтров (см. Рис. 34).



Использовался прокачной криостат для оптических измерений (производитель РТИ, модель optCRYO198). В нём имелся держатель образца с термодатчиком. Криостат был соединён с блоком контроля температуры (производитель РТИ, модель tSTAT335d), позволяющим задавать и контролировать температуру образца. При охлаждении криостата парами жидкого азота данный криостат обеспечивал диапазон температур в пределах от 100 до 300 К.

Неоднородность измеряемой спектральной плотности излучения галогеновой лампы в диапазоне 800-1950 нм компенсировалась с помощью оптического фильтра 1 (см. Рис. 34), который также поглощал длины волн короче 610 нм, приводящие к дополнительному возбуждению полупроводникового полимера и его ускоренной фотодеградаци.

Результирующий спектр имел различие между максимальной и минимальной спектральной интенсивностью в диапазоне 800-1950 нм не более чем в 10 раз. Оптический фильтр 2, блокирующий излучение с длиной волны меньше 750 нм, использовался для фильтрации рассеянного излучения лазера.

Образец располагался в фокусе системы из двух собирающих линз ( $2f$  система) надвигающемся держателе, что позволяло проводить измерения в разных точках на образце. Фокусные расстояния линз составляли 6.5 см, диаметры – 5.5 см. Размер пятна лазерного излучения (диаметр  $\sim 3$  мм) подбирался с помощью дефокусирующей линзы (см. Рис. 34) немного больше пятна излучения пробного источника (диаметр  $\sim 2$  мм). Центры пятен совмещались. Это позволяло сгладить распределение интенсивности на образце и минимизировать эффект термолинзы. Диафрагма рядом с образцом позволяла уменьшить сечение пробного сигнала до области, перекрывающейся с пятном возбуждения, отсекая паразитный свет, уменьшающий динамический диапазон фотоприёмника. В монохроматоре использовалась дифракционная решётка с 600 шт/мм. Ширина входных и выходных щелей составляла 2 мм.

Измерения проводились при двух положениях образца: в комнатных условиях и внутри криостата. При установке криостата убиралась диафрагма (см. Рис. 34). За счёт выдувания кислорода и паров воды из камеры криостата образец деградирует незначительно, в пределах погрешности эксперимента [101]. При измерениях в комнатных условиях эффекты деградации оценивались с помощью повторного измерения в той же точке на образце.

### ***Измерение спектров ФИП***

В начале измерения фаза синхронного детектирования устанавливалась на ноль, сведение пробного пучка и пучка накачки контролировалось по достижению максимума сигнала ФИП. Частота оптического прерывателя устанавливалась равной 75 Гц, а время усреднения – 300 мс.

Измерение спектра ФИП проводилось путём сканирования в диапазоне длин волн 800-1980 нм с шагом в 20 нм. Для каждой длины волны проводилось

несколько усреднений измеряемого сигнала для обеспечения приемлемого соотношения сигнал/шум. Время сканирования составляло около 10-20 минут.

При измерении в нормальных условиях под действием оптической накачки обычно происходило фотоокисление полимера, что приводило к изменению сигнала (ФИП) со временем. Для оценки этого изменения непосредственно после окончания измерения проводилось повторное измерение при тех же условиях в той же точке на образце. Для оценки неоднородности плёнки измерения проводились в нескольких точках на образце и полученные статистические значения среднего и стандартного отклонения учитывались при расчёте погрешности измерения.

### ***Измерение относительной интенсивности ФИП***

Юстировка установки проводилось согласно изложенному в предыдущем пункте алгоритму. Сравнение относительной интенсивности сигналов ФИП проводилось для различных смесей и длин волн накачки (532 и 665 нм). При этом в зависимости от соотношения сигнал/шум измерялись либо спектры ФИП, либо интенсивность ФИП на длине волны максимума сигнала. Для каждого образца мощности накачки подбирались таким образом, чтобы поток поглощенных фотонов был одинаковым для различных длин волн лазерного излучения:  $\frac{P T}{\nu \chi} = const$ , где  $P$  - мощность лазерного излучения,  $\nu$  - частота лазерного излучения,  $\chi$  - коэффициент поглощения плёнки,  $T$  - коэффициент пропускания системы фокусировки накачки. Это позволяло более точно сравнить эффективность генерации разделённых зарядов при возбуждении на длине волны 532 и 665 нм. Поглощение плёнок было получено по результатам измерения пропускания образцов в схеме аналогичной изображённой на Рис. 33. В измерительной установке использовалась система фокусировки излучения накачки, формирующая на поверхности плёнки пучки одинакового размера для обеих длин волн накачки.

## **ГЛАВА 4. ТУШЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СМЕСЯХ МEG-ПФВ/АКЦЕПТОР**

В данной главе представлены экспериментальные результаты по стационарному тушению ФЛ в донорно-акцепторных смесях на основе полупроводникового полимера МEG-ПФВ при непрерывной лазерной накачке. Исследованы две группы смесей: смеси с образованием выраженного комплекса с переносом заряда (КПЗ) в основном состоянии и смеси с металлокомплексами фуллеренов. Техника проведения эксперимента описана в Главе 3.

### **4.1 Плёнки МEG-ПФВ/ТНФ**

Были получены плёнки смеси МEG-ПФВ и комплексообразующего акцептора ТНФ, приготовленные методом полива и центрифугирования, с относительными молярными концентрациями акцептора к звену полимера 0,0001, 0,0002, 0,0004, 0,001, 0,002, 0,004, 0,01, 0,02, 0,04, 0,1, 0,2, а также плёнка чистого полимера. В качестве растворителя использовался хлорбензол. Экспериментальная установка представлена на Рис. 32. Техника проведения эксперимента описана в пункте 3.2.

Результаты измерения интенсивности ФЛ на длине волны 600 нм в серии плёнок с различным содержанием акцептора представлены на Рис. 35. Отложенная по оси ординат ошибка соответствует стандартному отклонению ФЛ в результате нескольких измерений.

Как уже отмечалось, спектр поглощения акцептора ТНФ лежит в коротковолновой области видимого спектра и не перекрывается со спектром люминесценции МEG-ПФВ. Таким образом, перенос энергии с МEG-ПФВ на ТНФ происходить не может. Тем не менее, спектр поглощения комплекса с переносом заряда (КПЗ) в основном состоянии, образующийся между МEG-ПФВ и ТНФ сдвинут относительно спектра поглощения полимера в красную

область. Тем самым он перекрывается со спектром ФЛ полимера, что делает возможным перенос энергии с полимера на КПЗ.

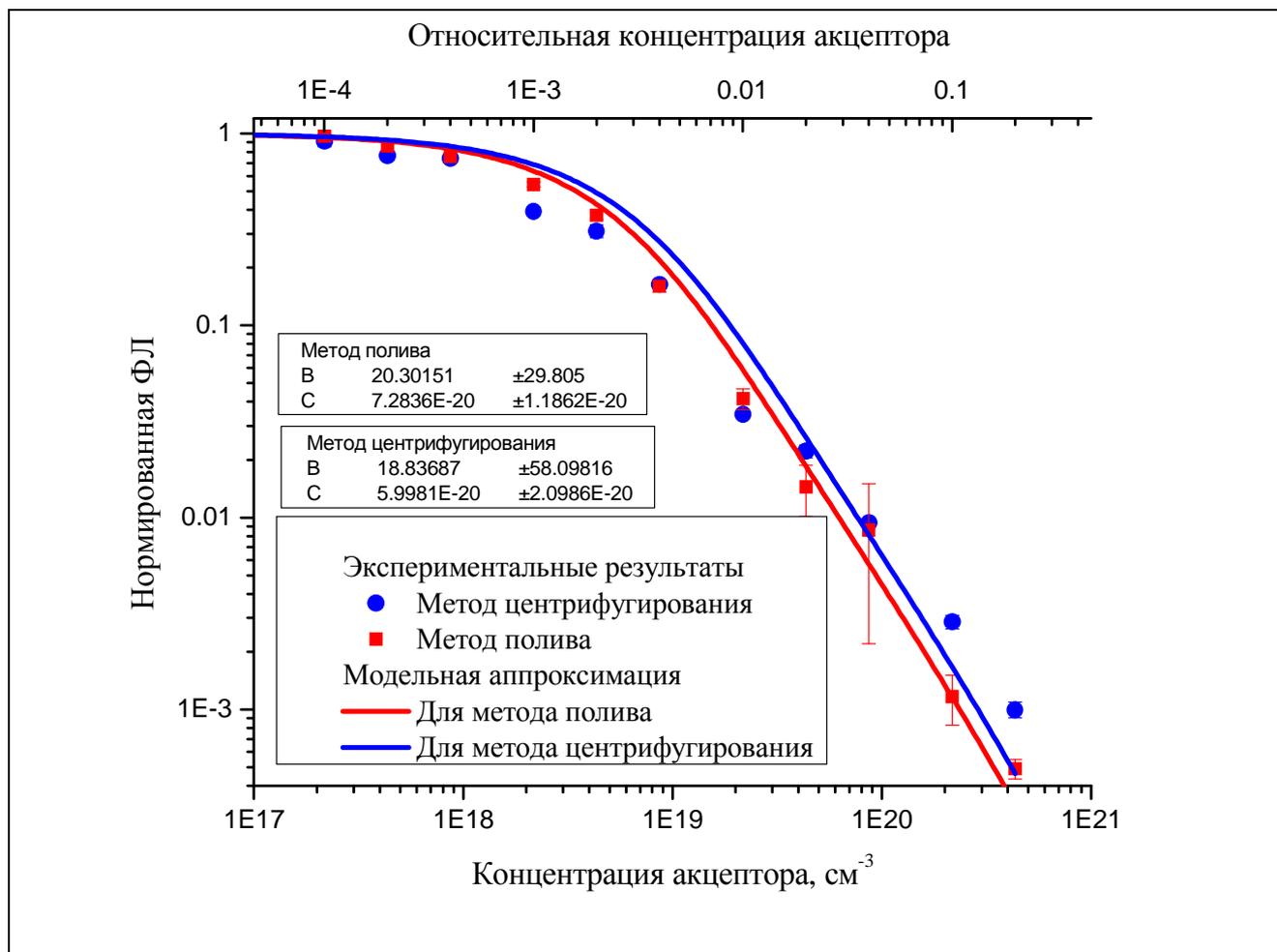


Рис. 35. Тушение ФЛ в смеси МEG-ПФВ/ТНФ. Результаты измерений (точки) и аппроксимирующая модельная кривая (линия).

Как видно из Рис. 35, кривые тушения ФЛ для образцов, приготовленных методом полива и центрифугирования, достаточно близки, что свидетельствует об однородном перемешивании компонент смеси (см. Главу 1). Это позволяет считать распределение компонент смеси для обоих методов приготовления достаточно однородным для применения используемого в модели распределения  $P(\nu)$ .

В данном случае полученное тушение ФЛ в плёнках, приготовленных методом полива, обладает большей достоверностью, т. к. в образцах, приготовленных методом центрифугирования необходимо измерять оптическое поглощение наряду с интенсивностью ФЛ, что вносит дополнительную ошибку. Как видно из Рис. 35, погрешность определения параметров

аппроксимации для серии плёнок, приготовленных методом центрифугирования оказалась более высокая. Тем не менее, в обоих случаях двухпараметрическая кривая прекрасно описывала экспериментальные данные на всём диапазоне концентраций акцептора.

Параметр  $B$  для обеих серий был определён неточно (см. Рис. 35). Это связано с недостаточной чувствительностью тушения ФЛ к вариации этого параметра, связанного со скоростью внутримономерного переноса энергии (см. Рис. 26). Для получения более точного значения этого радиуса необходимо использовать экспериментальные данные с меньшими погрешностями. Из параметров аппроксимации были рассчитаны радиусы Фёрстера, учитывая, что квантовый выход ФЛ = 0,2 [92], а концентрация сопряжённых сегментов МEG-ПФВ составляет  $4,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Это соответствует в среднем пяти мономерным звеньям на сегмент. Минимальный радиус взаимодействия доноров был оценен из расстояния между соседними сопряжёнными сегментами как  $r_{\min} = 1,5 \text{ нм}$ . Радиус переноса энергии от сопряжённого сегмента к КПЗ составил  $r_F = 3,4 \pm 0,1 \text{ нм}$  для плёнок, приготовленных методом полива и  $r_F = 3,2 \pm 0,2 \text{ нм}$  для плёнок, приготовленных методом центрифугирования. Радиус междонорного переноса энергии удалось определить только для серии плёнок, приготовленных методом полива, т.к. в другой серии погрешность эксперимента была слишком высока. Радиус междонорного переноса энергии в МEG-ПФВ составил  $r_i = 3,9 \pm 1,9 \text{ нм}$ .

Можно оценить значение радиуса Фёрстера для переноса энергии с сопряжённого сегмента полимера на комплекс МEG-ПФВ/ТНФ. Мы воспользуемся спектром показателя преломления для обыкновенной волны (см. Рис. 11) и выражением для радиуса Фёрстера (1.9). При этом необходимо знать усреднённый спектр ФЛ сопряжённого сегмента и молярную экстинкцию комплекса. Воспользуемся оценкой молярной экстинкции комплекса из работы [144], считая, что на один ТНФ образуется один комплекс с переносом заряда. В качестве спектра ФЛ усреднённого сопряжённого сегмента мы возьмём

стационарный спектр ФЛ плёнки чистого полимера (см. Рис. 10б). Вычисленный радиус Фёрстера составил  $r_F = 3,5$  нм. Это значение прекрасно согласуется с полученным из аппроксимации экспериментальных результатов.

## 4.2 Плёнки МEG-ПФВ/ДНАХ

Динитроантрахинон (ДНАХ) является еще одним акцептором, образующим КПЗ в основном состоянии с полупроводниковым полимером МEG-ПФВ, на который может идти резонансный перенос энергии с полимера. Так как комплекс МEG-ПФВ/ДНАХ обладает более слабой полосой поглощения по сравнению с комплексом МEG-ПФВ/ТНФ, то в нём ожидается более слабое тушение ФЛ.

Были получены плёнки смеси МEG-ПФВ и акцептора ДНАХ, приготовленных методом полива и центрифугирования, с относительными концентрациями акцептора к звену полимера 0,0001, 0,0002, 0,0004, 0,001, 0,002, 0,004, 0,01, 0,02, 0,04, 0,1, 0,2, 0,4, а также плёнка чистого полимера. В качестве растворителя использовался хлорбензол. Плёнки, приготовленные методом центрифугирования, были получены из раствора спустя два месяца после смешивания растворов полимера и акцептора. Было проверено, что за это время деградация полимера мала и не влияет на ФЛ. Измерения проводились аналогично смесям МEG-ПФВ/ТНФ (пункт 4.1).

Результаты измерения интенсивности ФЛ на длине волны 600 нм в серии плёнок с различным содержанием акцептора представлены на Рис. 36. Отложенная по оси ординат ошибка соответствует стандартному отклонению ФЛ в результате нескольких измерений.

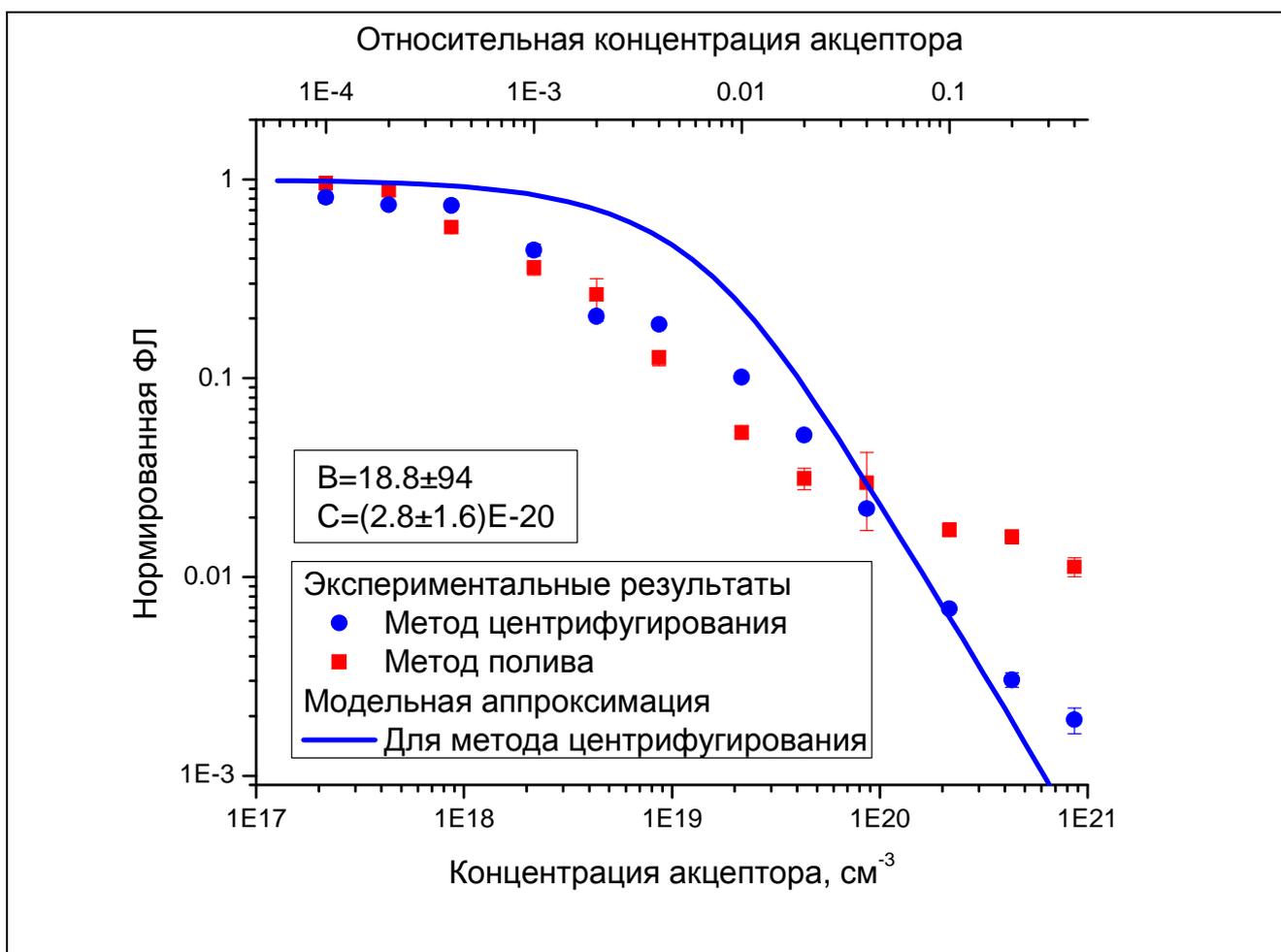


Рис. 36. Тушение ФЛ в смеси МEG-ПФВ/ДНАХ, приготовленной методами полива и центрифугирования. Результаты измерений (точки) и аппроксимирующая модельная кривая для плёнок, полученных методом центрифугирования (линия).

Сильное различие в тушении ФЛ при высоких концентрациях акцептора, по-видимому, свидетельствует о его кластеризации. При этом в плёнках, полученных методом центрифугирования, более вероятно однородное распределение акцептора, чем в плёнках, полученных методом полива, за счёт быстрого высыхания. Поэтому тушения ФЛ в плёнках, полученных методом центрифугирования, было использовано для модельной аппроксимации по формуле (2.34). Видно, что модельная аппроксимация описывает экспериментальные данные менее точно, чем в случае со смесью МEG-ПФВ/ТНФ. Тем не менее, можно оценить радиус Фёрстера для переноса энергии на КПЗ, с учётом квантового выхода ФЛ равного 0,2 [92]:  $r_F = 2,5 \pm 0,3$  нм.

Аналогично смеси МEG-ПФВ/ТНФ было рассчитано теоретическое значение радиуса Фёрстера для переноса энергии с сопряжённого сегмента полимера на комплекс МEG-ПФВ/ДНАХ. Экстинкция комплекса МEG-ПФВ/ДНАХ была оценена по плёнке смеси МEG-ПФВ/ДНАХ с относительными молярными концентрациями 1:0.2, приготовленной методом центрифугирования. Оценка экстинкции была получена из спектра оптической плотности и типовой толщины плёнки. Вычисленный радиус Фёрстера составил  $r_F = 3,0$  нм.

Можно отметить два недостатка модельной аппроксимации тушения ФЛ в смеси МEG-ПФВ/ДНАХ. Во-первых, в диапазоне относительных молярных концентраций 0,001-0,01 тушение ФЛ не описывается моделью, а превосходит тушение, ожидаемое по модельной зависимости. Во-вторых, полученный из аппроксимации моделью радиус Фёрстера немного превышает теоретически рассчитанный, как и в случае со смесью МEG-ПФВ/ТНФ. Неожиданно сильное тушение ФЛ при низких концентрациях акцептора можно объяснить тушением через механизм фотоиндуцированного переноса заряда. При высоких концентрациях акцептора этот процесс, по-видимому, перестаёт быть доминирующим и полученная кривая тушения начинает соответствовать модельным ожиданиям. Более подробно этот вопрос обсуждается в пункте 4.5. Несоответствие полученного экспериментально и рассчитанного радиусов Фёрстера  $r_F$  может быть следствием неточных представлений о локальных ориентациях молекул, таких как недооценка локального показателя преломления или взаимной ориентации дипольных моментов перехода полимера и комплекса с переносом заряда. Эти вопросы будут рассмотрены в конце главы.

### **4.3 Плёнки МEG-ПФВ/производные фуллеренов**

Как уже было упомянуто, экзодральные металлокомплексы фуллеренов являются перспективными акцепторами, ранее не применявшимися в

органической фотовольтаике. В отличие от других производных фуллеренов они обладают сильным поглощением в красной и ИК области спектра, перекрывающейся со спектром ФЛ полупроводникового полимера МEG-ПФВ. Ожидается, что они могут служить не только электронными, но и эффективными энергетическими акцепторами. Экстинкцию металлокомплексов можно легко экспериментально измерить в растворе (см. Рис. 37) и рассчитать с её помощью теоретические значения радиуса Фёрстера для резонансного переноса энергии с полимера на акцептор (см. Табл. 1). По корреляции между величиной экстинкции и степенью тушения ФЛ можно судить о механизме тушения ФЛ. Для этого были выбраны металлокомплексы  $2\text{OsC}_{60}\text{PPh}_3$ ,  $\text{IrC}_{60}\text{PPh}_3$  и  $\text{IrC}_{60}\text{DIOP}$ , а в качестве опорного акцептора был выбран РСВМ.

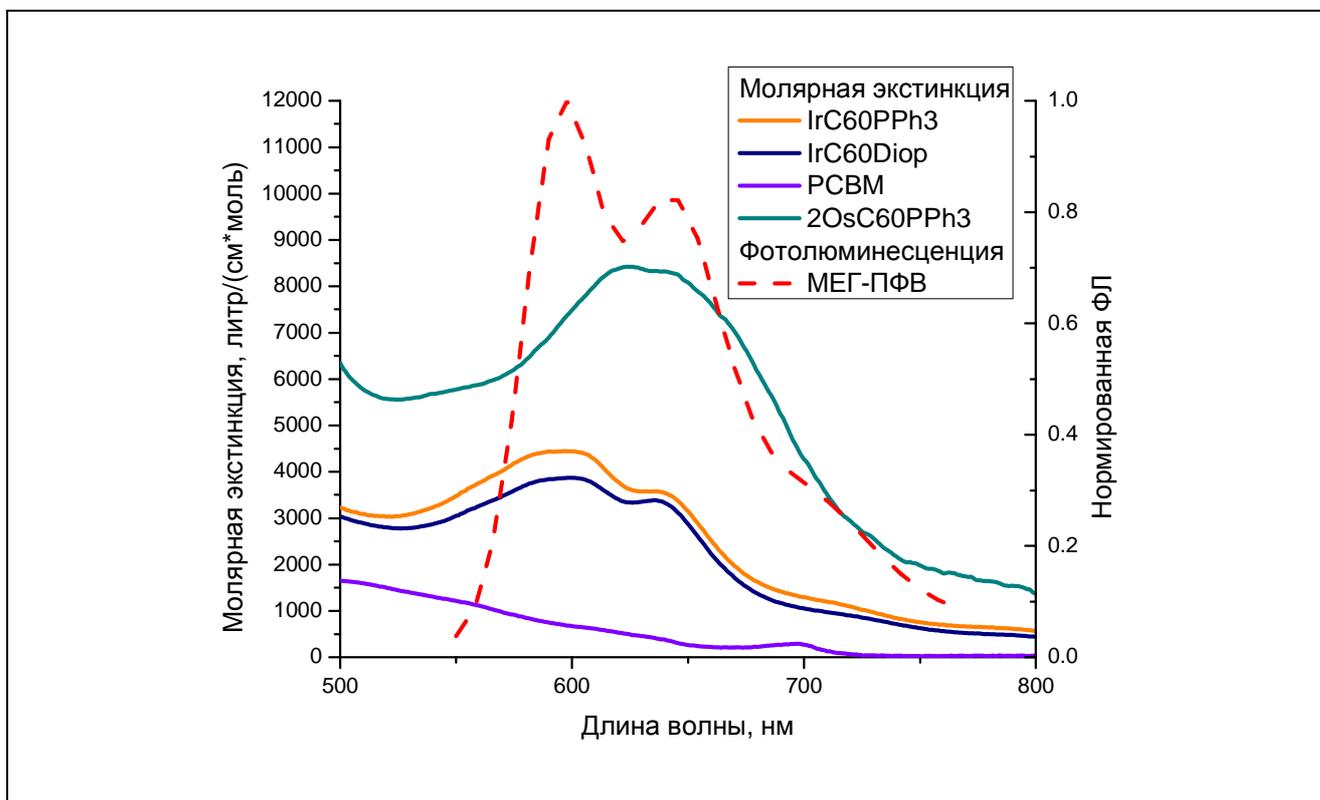


Рис. 37. Спектры экстинкции РСВМ и металлокомплексов фуллеренов в растворе толуола.

Были приготовлены плёнки смеси МEG-ПФВ с акцепторами РСВМ (относительные молярные концентрации акцептора к звену полимера 0.002, 0.005, 0.014, 0.04, 0.1),  $2\text{OsC}_{60}\text{PPh}_3$  (относительные молярные концентрации акцептора к звену полимера 0.002, 0.005, 0.014, 0.04); плёнки смеси с акцепторами  $\text{IrC}_{60}\text{PPh}_3$  и  $\text{IrC}_{60}\text{DIOP}$  с молярными концентрациями 0.0001,

0.0002, 0.0004, 0.001, 0.002, 0.004, 0.01, 0.02, 0.04, 0.1, 0.2, 0.4; а также плёнки чистого полимера для нормировки. Более высокие концентрации акцептора приводят к заметной агрегации акцептора и поэтому они не использовались. В качестве растворителя использовался хлорбензол.

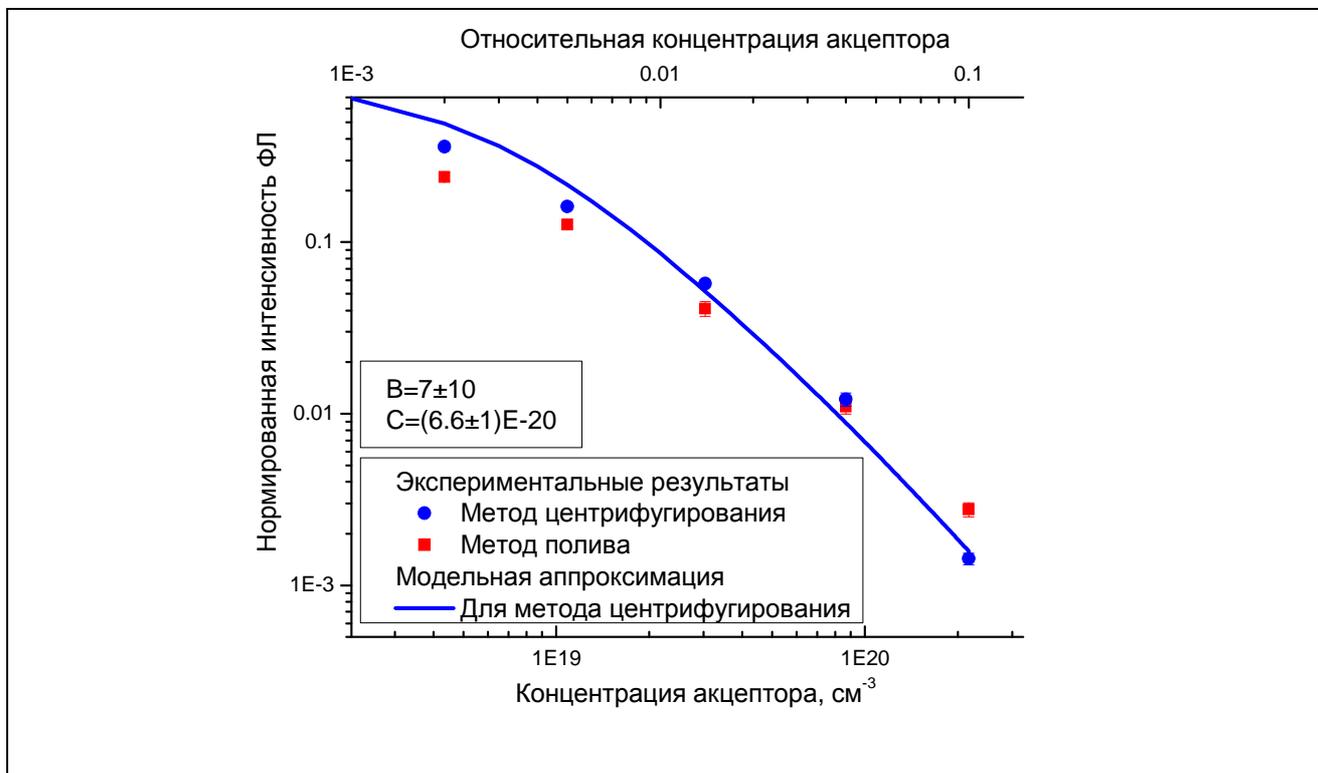


Рис. 38. Тушение ФЛ в смеси МEG-ПФВ/PCBM, приготовленной методами полива и центрифугирования. Результаты измерений (точки) и аппроксимирующая модельная кривая для плёнок, полученных методом центрифугирования (линия).

Результаты тушения ФЛ в смеси МEG-ПФВ/PCBM представлены на Рис. 38. Видно, что при высоких концентрациях акцептора тушение ФЛ для образцов, приготовленных методом полива, становится меньше тушения ФЛ для образцов, приготовленных методом центрифугирования. Это может означать кластеризацию акцептора. Так как при использовании метода центрифугирования обычно достигается более однородное разделение фаз донора и акцептора, то для серии, приготовленной этим методом, была проведена модельная аппроксимация и были получены параметры аппроксимации  $V = 7 \pm 10$ ,  $C = (6.6 \pm 1) \cdot 10^{-20}$ . По параметрам аппроксимации были вычислены радиусы Фёрстера, учитывая, что квантовый выход ФЛ = 0.2 [92], а

концентрация сопряжённых сегментов МEG-ПФВ составляет  $4.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Минимальный радиус переноса энергии между сопряжёнными сегментами был оценен как  $r_{\min} = 1.5 \text{ нм}$ . Радиус переноса энергии от сопряжённого сегмента к акцептору составил  $r_F = 3.3 \pm 0.2 \text{ нм}$ . Радиус внутримономерного переноса энергии составил  $r_i = 2.7 \pm 1.3 \text{ нм}$ .

Был рассчитан теоретический радиус Фёрстера для переноса энергии на РСВМ аналогично расчёту для смеси МEG-ПФВ/ТНФ. При этом использовался спектр молярной экстинкции акцептора в растворе толуола (см. Рис. 37). Радиус составил  $r_F = 2.0 \text{ нм}$ . Значительное превышение рассчитанного и полученного при аппроксимации радиусов Фёрстера можно объяснить эффективным тушением ФЛ через перенос заряда. Второй причиной может быть использование спектра молярной экстинкции металлокомплекса в растворе, который может отличаться для плёнки. В пункте 4.4 представлены измеренные спектры экстинкции РСВМ в плёнке насыщенного полимера ПММА.

Результаты тушения ФЛ в смеси МEG-ПФВ/IrC<sub>60</sub>DIOP представлены на Рис. 39. Видно, что тушение ФЛ в образцах, приготовленных различными методами, существенно не отличается, что свидетельствует о хорошем перемешивании компонент смеси.

Кривая тушения ФЛ для образцов, приготовленных методом полива, обладает высокой достоверностью, т.к. для её получения не требуется дополнительного измерения оптического поглощения. Эта кривая была выбрана для модельной аппроксимации. По параметрам аппроксимации были вычислены радиусы Фёрстера, с теми же предположениями, что и для смеси МEG-ПФВ/РСВМ. Радиус переноса энергии от сопряжённого сегмента к КПЗ составил  $r_F = 3.5 \pm 0.6 \text{ нм}$ . Радиус междонорного переноса энергии по параметрам аппроксимации установить не удалось. В области малых концентраций акцептора наблюдается небольшое усиление тушения ФЛ по сравнению с ожидаемым в модели.

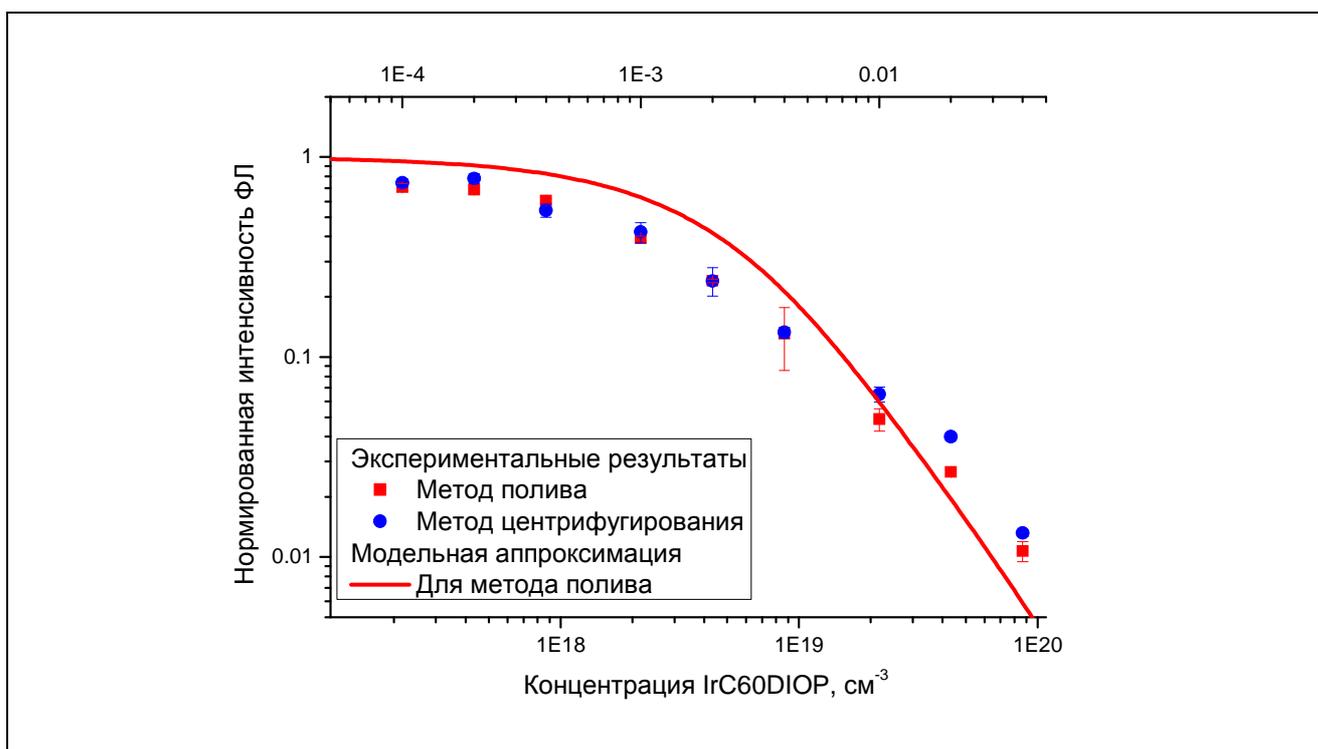


Рис. 39. Тушение ФЛ в смеси МEG-ПФВ/ IrC<sub>60</sub>DIOP, приготовленной методами полива и центрифугирования. Результаты измерений (точки) и аппроксимирующая модельная кривая для плёнок, полученных методом центрифугирования (линия).

Был рассчитан теоретический радиус Фёрстера для переноса энергии на IrC<sub>60</sub>DIOP аналогично расчёту для смеси МEG-ПФВ/ТНФ. При этом использовался спектр молярной экстинкции акцептора в растворе толуола (см. Рис. 37). Радиус составил  $r_F = 2.7$  нм. Это значение незначительно превышает полученное из аппроксимации, как и в случае смесей полимера с ТНФ и ДНАХ, рассмотренных выше.

Металлокомплексы фуллерена IrC<sub>60</sub>PPh<sub>3</sub> и IrC<sub>60</sub>DIOP содержат одинаковый атом тяжёлого металла и различаются лигандом. Они обладают похожими спектрами молярной экстинкции (см. Рис. 37) и следовательно радиусы Фёрстера для резонансного переноса энергии с полимера на каждый них должны быть практически одинаковыми. Однако за счёт разных лигандов растворимость IrC<sub>60</sub>PPh<sub>3</sub> меньше чем у IrC<sub>60</sub>DIOP. Недостаточная растворимость приводит к усилению агрегационных эффектов, т.к. агрегация начинается на более ранних стадиях высыхания растворителя.

Результаты тушения ФЛ в смеси МEG-ПФВ/IrC<sub>60</sub>PPh<sub>3</sub> представлены на Рис. 40. В серии, приготовленной методом центрифугирования, наблюдается негладкое поведение кривой тушения ФЛ, что может быть объяснено дополнительной ошибкой, вносимой при измерении поглощения тонких плёнок. Видно, что тушение ФЛ для образцов, приготовленных методом полива, резко меняет характер и становится немонотонным при относительной концентрации акцептора 0.004. Ошибка измерения интенсивности ФЛ при этой концентрации, связанная с разной степенью тушения ФЛ в разных точках на образце, является наивысшей для серии. Это позволяет заключить, что, начиная с относительной молярной концентрации 0.004, в тушении ФЛ проявляются эффекты кластеризации акцептора.

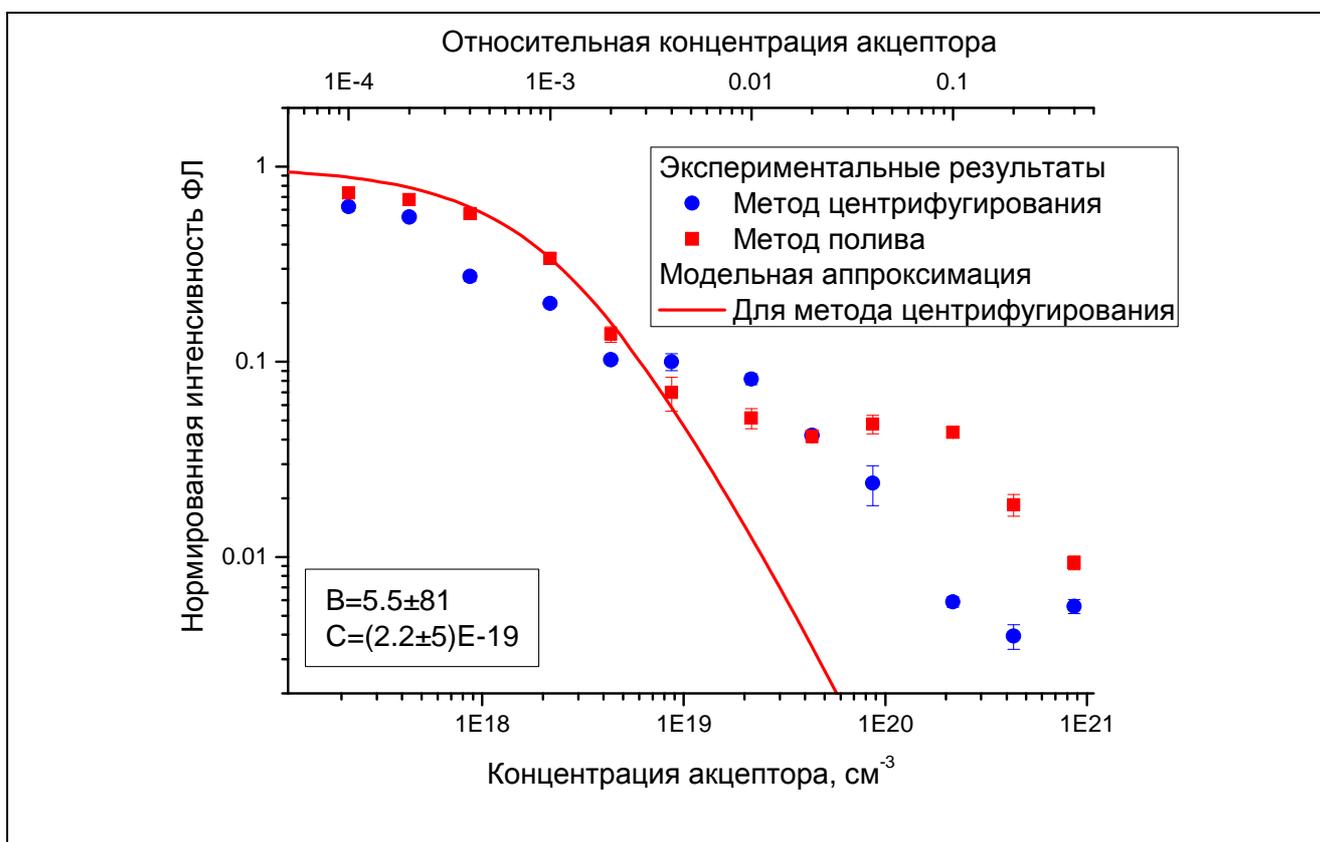


Рис. 40. Тушение ФЛ в смеси МEG-ПФВ/IrC<sub>60</sub>PPh<sub>3</sub>, приготовленной методами полива и центрифугирования. Результаты измерений (точки) и аппроксимирующая модельная кривая для плёнок, полученных методом полива (линия).

На участке концентраций 0.0001-0.004 для серии, приготовленной методом полива, эффекты кластеризации не проявились в кривой тушения ФЛ, а сама кривая достаточно гладкая. На этом участке была проведена модельная

аппроксимация и получены параметры аппроксимации. По параметрам аппроксимации были вычислены радиусы Фёрстера, с теми же предположениями, что и для смеси МEG-ПФВ/PCBM. Радиус переноса энергии от сопряжённого сегмента к КПЗ составил  $r_F = 4.9 \pm 2.4$  нм. Радиус междонорного переноса энергии по параметрам аппроксимации установить не удалось.

Был рассчитан теоретический радиус Фёрстера для переноса энергии на  $\text{IrC}_{60}\text{PPh}_3$  аналогично расчёту для смеси МEG-ПФВ/ТНФ. При этом использовался спектр молярной экстинкции акцептора в растворе толуола (см. Рис. 37). Радиус составил  $r_F = 2.7$  нм. Это значение согласуется с полученным из аппроксимации с учётом высокой погрешности последнего.

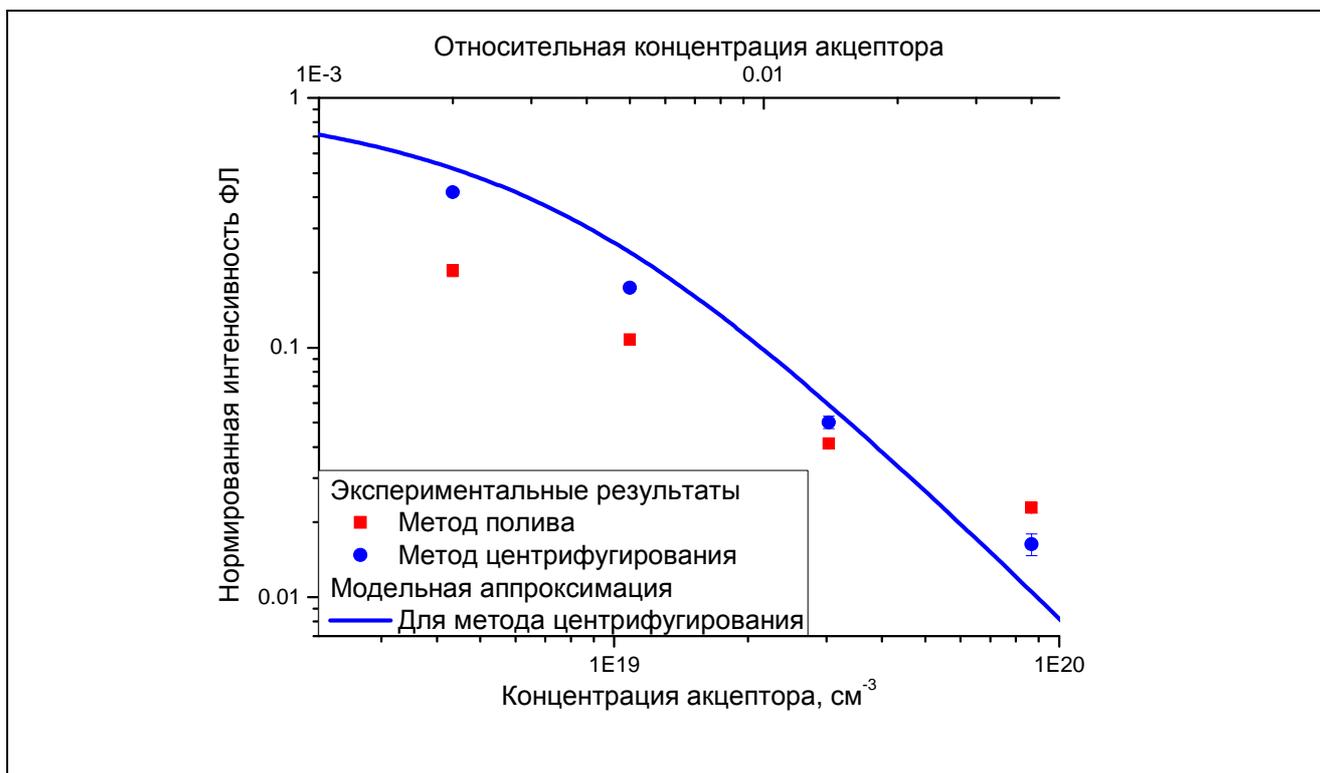


Рис. 41. Тушение ФЛ в смеси МEG-ПФВ/ $2\text{OsC}_{60}\text{PPh}_3$ , приготовленной методами полива и центрифугирования. Результаты измерений (точки) и аппроксимирующая модельная кривая для плёнок, полученных методом центрифугирования (линия).

Результаты тушения ФЛ в смеси МEG-ПФВ/ $2\text{OsC}_{60}\text{PPh}_3$  представлены на Рис. 41. Для кривой, соответствующей методу полива, можно отметить те же характерные особенности объясняемые кластеризацией акцептора, что и для

смесей МЕГ-ПФВ/РСВМ (см. Рис. 38). Поэтому для модельной аппроксимации был выбран метод центрифугирования.

По параметрам аппроксимации были вычислены радиусы Фёрстера, с теми же предположениями, что и для смеси МЕГ-ПФВ/РСВМ. Радиус переноса энергии от сопряжённого сегмента к акцептору составил  $r_F = 3.1 \pm 0.8$  нм. Радиус междонорного переноса энергии по параметрам аппроксимации установить не удалось.

Был рассчитан теоретический радиус Фёрстера для переноса энергии на  $2\text{OsC}_{60}\text{PPh}_3$  аналогично расчёту для смеси МЕГ-ПФВ/ТНФ. При этом использовался спектр молярной экстинкции акцептора в растворе толуола (см. Рис. 37). Радиус составил  $r_F = 3.1$  нм. Это значение совпадает с полученным из аппроксимации.

Вещества в смеси	Радиусы Фёрстера, нм	
	Рассчитанные по формуле (1.9)	Полученные из аппроксимации данных тушения ФЛ моделью
МЕГ-ПФВ/РСВМ	2.0	$3.3 \pm 0.2$
МЕГ-ПФВ/ $\text{IrC}_{60}\text{DIOP}$	2.7	$3.5 \pm 0.6$
МЕГ-ПФВ/ $\text{IrC}_{60}\text{PPh}_3$	2.7	$4.9 \pm 2.4$
МЕГ-ПФВ/ $2\text{OsC}_{60}\text{PPh}_3$	3.1	$3.1 \pm 0.8$

Табл. 1. Рассчитанные теоретически с учётом молярной экстинкции хромофоров и полученные из аппроксимации моделью тушения ФЛ радиусы Фёрстера для переноса энергии на производные фуллеренов.

В Табл. 1 представлены эффективные радиусы Фёрстера для переноса энергии на производные фуллерена, полученные при модельной аппроксимации кривых тушения ФЛ и рассчитанные по формуле (1.9). Видно, что тушение ФЛ в смеси с металлокомплексами фуллерена может быть описано в рамках тушения через перенос энергии. В смеси с РСВМ сильная разница между полученными радиусами Фёрстера может объясняться недооценкой

поглощения РСВМ, спектр поглощения которого может сильно меняться при переходе в твёрдую фазу. Ниже представлены результаты измерения молярной экстинкции РСВМ в смеси с нейтральным полимером.

#### 4.4 Поглощение РСВМ в матрице полимера

Спектр молярной экстинкции РСВМ в твёрдой фазе может отличаться от спектра в растворе [47]. Это может быть причиной неверной оценки радиуса Фёрстера для переноса энергии на РСВМ. Для измерения молярной экстинкции РСВМ был применён оригинальный метод, позволяющий получить высокую оптическую плотность, избежать интерференции при измерении оптического пропускания и измерить молярную концентрацию РСВМ в образце. Методика подробно описана в Главе 3.

В качестве нейтрального полимера был выбран полиметилметакрилат (ПММА), структурная форма которого изображена на Рис. 42. Была приготовлена плёнка смеси РСВМ и ПММА с молярным отношением к звену полимера 1:150 соответственно. Толщина плёнки составила около 100 мкм.

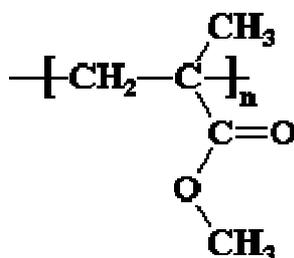


Рис. 42. Структурная формула молекулы ПММА.

Спектр молярной экстинкции РСВМ в полученной плёнке в сравнении со спектром молярной экстинкции РСВМ в растворе представлен на Рис. 43. Видно, что спектры незначительно отличаются в длинноволновой области, а небольшое отличие в амплитуде связано с погрешностью метода.

Таким образом, выяснено, что при низких относительных молярных концентрациях РСВМ в полимерной матрице (до 0.01) спектр молярной экстинкции не отличается от случая раствора. Это согласуется с

предположением, что агрегация РСВМ при низких относительных концентрациях незначительна.

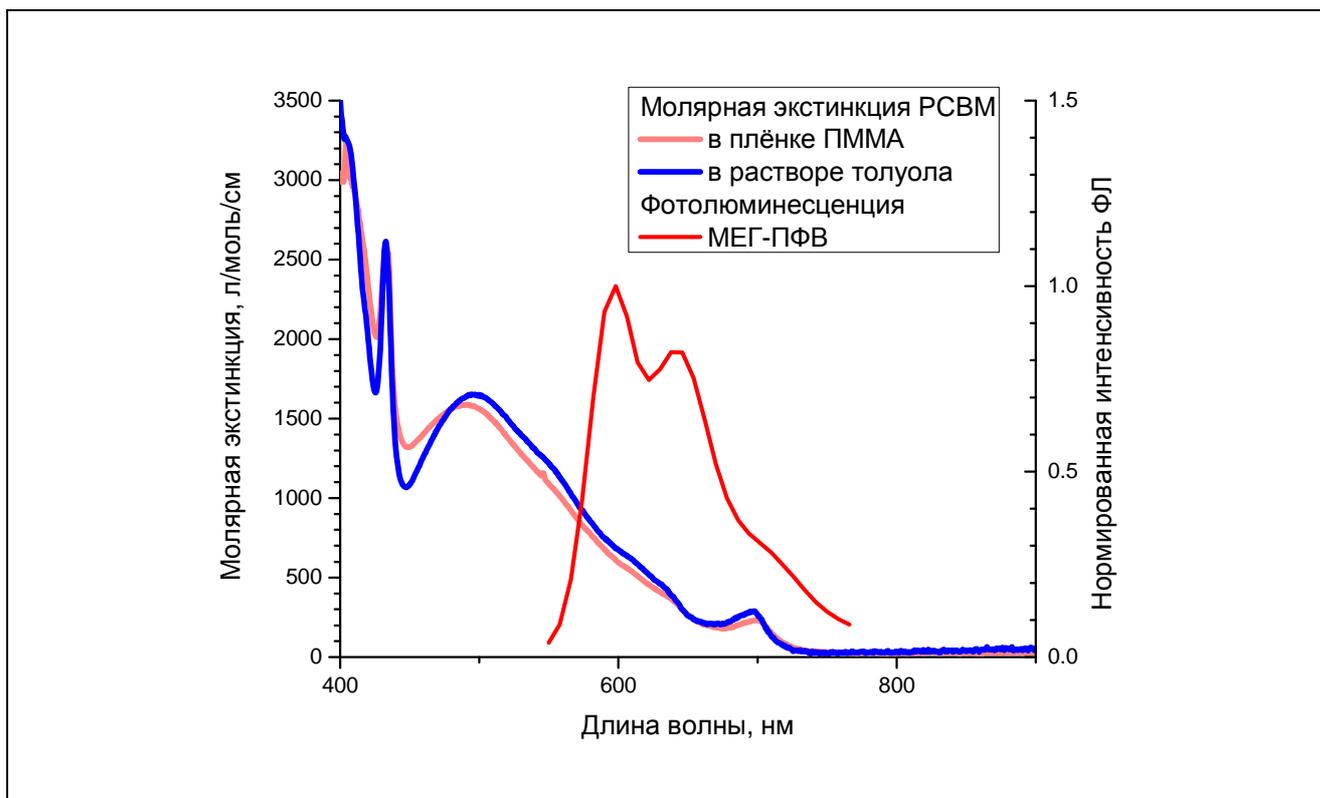


Рис. 43. Спектры молярной экстинкции РСВМ в матрице ПММА и в растворе толуола.

Слабое изменение спектра молярной экстинкции РСВМ при переходе в твёрдую фазу делает нецелесообразным проведение аналогичных измерений молярной экстинкции металлокомплексов фуллеренов.

#### 4.5 Анализ результатов и их обсуждение

Выше были представлены результаты по тушению ФЛ в смеси полупроводникового полимера МEG-ПФВ и различных акцепторов. Акцепторы можно разделить на две группы: образующие выраженный комплекс с переносом заряда в основном состоянии с полимером, и производные фуллеренов. Добавление акцептора из каждой группы может приводить к появлению тушения за счёт резонансного переноса энергии с полупроводникового полимера. Комплексообразующие акцепторы приводят к изменению поглощения сопряжённого сегмента, с которым акцептор образует

комплекс, а производные фуллерена обладают поглощением в области ФЛ полимера.

Использование двух методов приготовления донорно-акцепторных смесей, существенно отличающихся временем удаления растворителя, позволило оценить концентрации акцептора, при которых его кластеризация начинает существенно влиять на тушение ФЛ для каждого из методов приготовления. Для этого определялась концентрация, при которой тушение для серии, приготовленной методом полива, становилось слабее, чем в серии, приготовленной методом центрифугирования. В смесях с комплексообразующими акцепторами эффекты кластеризации были заметны в целом на больших концентрациях акцептора, чем смесях с металлокомплексами фуллерена. Это можно объяснить относительно высокой энергией связи комплекса, образующейся за счёт переноса заряда в основном состоянии с полимера на акцептор. Заметим, что электронное сродство ТНФ выше, чем у ДНАХ, и образующийся с ним комплекс может обладать большей энергией связи. Это согласуется с тем, что в смеси МEG-ПФВ/ТНФ тушение ФЛ практически не зависело от метода приготовления на всём диапазоне измеренных концентраций.

Была проведена модельная аппроксимация кривых тушения МEG-ПФВ/ТНФ и МEG-ПФВ/ДНАХ по формуле (2.34). Достаточно однородное распределение комплексообразующих акцепторов в смеси с МEG-ПФВ позволило определить с высокой точностью параметр модельной аппроксимации  $C$ . Параметр  $B$  удалось определить с достаточной точностью только для смеси МEG-ПФВ/ТНФ. По параметрам аппроксимации, используя соотношения (2.32), были получены эффективные радиусы Фёрстера для переноса энергии на комплекс, образованный ТНФ, –  $r_F = 3.4 \pm 0.1$  нм и на комплекс, образованный ДНАХ, –  $r_F = 2.5 \pm 0.3$  нм.

Для проверки полученных из аппроксимации эффективных радиусов переноса энергии была произведена их оценка согласно формуле (1.9). Были

получены радиусы переноса энергии на комплекс МEG-ПФВ/ТНФ –  $r_F = 3,5$  нм и МEG-ПФВ/ДНАХ –  $r_F = 3,0$  нм. Как видно, получено хорошее соответствие значений радиусов Фёрстера, полученных из модельной аппроксимации и рассчитанных теоретически. При этом последние несколько завышены.

Рассмотрим подробнее возможные причины отличия оценок эффективных радиусов Фёрстера для переноса энергии на комплекс и их значений, полученных из аппроксимации кривых тушения моделью:

1) Неточная оценка квантового выхода ФЛ. Действительно, квантовый выход ФЛ входит как в выражение для расчёта радиуса Фёрстера из параметра аппроксимации  $C$  (2.32), так и в теоретическое выражение для резонансного переноса энергии (1.5). При этом первый монотонно убывает, а последний монотонно растёт с ростом квантового выхода ФЛ. В свою очередь, квантовый выход ФЛ зависит от метода приготовления плёнки. Например, если квантовый выход ФЛ принять равным 0,1, то полученный экспериментально и рассчитанный радиусы Фёрстера для смеси МEG-ПФВ/ДНАХ будут оба равны 2,75 нм.

2) Влияние геометрических размеров. Известно, что один акцептор может образовывать связь с несколькими звеньями молекулы полимера [24], тем самым увеличивая свой эффективный объём. Однако эффективная концентрация КПЗ при этом не меняется. Влияние геометрических размеров на резонансный перенос энергии может приводить в зависимости от ориентации дипольных моментов переходов как к недооценке, так и к переоценке эффективности переноса энергии [141]. Однако, при неупорядоченной ориентации дипольных моментов эффекты недооценки и переоценки имеют тенденцию взаимокompенсироваться [141].

3) Неточная оценка спектра молярной экстинкции комплекса. Спектральные свойства комплекса могут зависеть от количества вовлечённых в комплекс сопряжённых звеньев полимера. В расчёте использовалась достаточно точная оценка экстинкции комплекса МEG-ПФВ/ТНФ из работы

[144], а для комплекса МEG-ПФВ/ДНАХ экстинкция оценивалась исходя из типовой толщины плёнки и спектра оптической плотности.

4) Оптическая анизотропия полупроводникового полимера. Теория Фёрстера была разработана для пар люминофора и хромофора в среде с однородным и изотропным показателем преломления. Мы используем в расчётах усредненный спектр показателя преломления МEG-ПФВ, для цепей полимера, лежащих в одной плоскости и излучения, падающего перпендикулярно к этой плоскости. Однако полимерные цепи могут образовывать нанокристаллическую структуру, когда они соосно ориентированы. Дипольный момент перехода для полупроводникового полимера направлен вдоль цепи. Таким образом, при переносе энергии внутри такого микрокристалла, показатель преломления за счёт своей анизотропии вырастает. Это приводит к уменьшению радиуса переноса энергии (см. (1.4)).

5) Взаимная ориентация дипольных моментов донора и акцептора энергии. При расчёте радиуса Фёрстера для переноса энергии на КПЗ предполагается, что нет корреляции между ориентациями дипольного момента перехода полимера и комплекса. Однако при локальной упорядоченности цепей полимера такая корреляция может возникнуть. Известно, что дипольный момент перехода КПЗ между ароматическими молекулами направлен под углом к их плоскостям, достигающим 90 градусов [145]. Полимерные цепи также могут быть локально упорядочены. Данные рентген-структурного анализа плёнок смеси МEG-ПФВ/ТНФ показывают [146], что при добавлении ТНФ к полимеру появляются рефлексы, которые могут быть объяснены выпрямлением и сшивкой полимерных цепей при образовании КПЗ [24]. При образовании таких областей, где дипольные моменты перехода КПЗ и полимера упорядочены, значение параметра ориентации и соответствующая скорость переноса энергии могут быть значительно ниже рассчитанных (см. Рис. 21).

Использование тушителя ФЛ и полимера, не приводящих к образованию выраженного комплекса, но являющегося энергетическим акцептором,

возможно снизит корреляцию дипольных моментов перехода. Кроме того, молярный коэффициент экстинкции акцептора можно легко измерить в растворе. С другой стороны возможно усиление агрегации акцептора, т.к. он меньше связан с полимером. В качестве таких акцепторов были выбраны производные фуллерена с сильно отличающимся поглощением в спектральной области ФЛ полимера МEG-ПФВ. Рассчитанные радиусы Фёрстера для переноса энергии с МEG-ПФВ на эти акцепторы представлены в Табл. 1. Видно, что на металлокомплексы возможен дальнедействующий (до 3 нм) перенос энергии с полимера. Для метанофуллерена РСВМ этот радиус меньше – 2 нм.

Для представленных в таблице акцепторов были измерены кривые тушения ФЛ. По концентрации акцептора, при которой начинается расхождение кривых тушения ФЛ в образцах, приготовленных методами полива и центрифугирования, можно предположить, что из рассматриваемых акцепторов РСВМ и металлокомплекс фуллерена  $\text{IrC}_{60}\text{DIOP}$  слабо агрегируют в смеси с МEG-ПФВ, а металлокомплексы  $\text{IrC}_{60}\text{PPh}_3$  и  $2\text{OsC}_{60}\text{PPh}_3$  агрегируют сильнее. Это естественно связать с более низкой растворимостью последних. Например, металлокомплексы  $\text{IrC}_{60}\text{DIOP}$  и  $\text{IrC}_{60}\text{PPh}_3$  различаются только лигандом, обеспечивающим растворимость акцептора, а их кривые тушения ФЛ существенно различаются.

В кривых тушения смесей МEG-ПФВ/РСВМ (см. Рис. 38) и МEG-ПФВ/ $2\text{OsC}_{60}\text{PPh}_3$  (см. Рис. 41) при низких концентрациях акцептора тушение в серии, приготовленной методом полива, сильнее чем в серии, приготовленной методом центрифугирования. Это, по-видимому, связано с систематической ошибкой, возникающей на стадии приготовления. Образцы с низкой концентрацией акцептора обладают более высокой чувствительностью к внешним факторам, чем образцы, где ФЛ уже сильно затухает акцептором.

Анализ кривых тушения ФЛ с помощью развитой модели позволил определить радиусы Фёрстера для переноса энергии на каждый акцептор (см. Табл. 1), а для смеси с РСВМ и эффективный радиус переноса энергии между

сопряжёнными сегментами полимера, составивший  $r_i = 2.7 \pm 1.3$  нм. Для всех рассмотренных металлокомплексов фуллеренов полученные при аппроксимации значения радиусов Фёрстера соответствовали теоретически рассчитанным значениям. Для смеси с РСВМ было получено значительное различие между радиусами Фёрстера. Это различие могло бы объясняться неточной оценкой теоретического значения радиуса Фёрстера если бы молярная экстинкция РСВМ в смеси с полимером была выше экстинкции в растворе. Для проверки этой гипотезы была измерена молярная экстинкция РСВМ в смеси с полимером ПММА. Концентрация РСВМ поддерживалась низкой (1:150) чтобы молекулы РСВМ можно было считать изолированными. Полученный спектр экстинкции в видимом диапазоне не отличался от спектра в растворе толуола в пределах ошибки.

Таким образом, зависимость поглощения РСВМ от локального окружения не может объяснить различия экспериментального и теоретического радиусов Фёрстера для смеси МEG-ПФВ/РСВМ. Вероятным объяснением может быть эффективное тушение через фотоиндуцированный перенос электрона, чему способствует более компактная функциональная группа РСВМ по сравнению с исследованными металлокомплексами фуллерена. Анализ влияния фотоиндуцированного поглощения на кривую тушения ФЛ лежит вне рамок настоящей работы. Приведём лишь некоторые соображения.

Как было упомянуто в Главе 1, фотоиндуцированный перенос заряда это быстрый процесс с характерным временем порядка 100 фс. Однако перенос заряда это близкодействующий механизм тушения ФЛ и для его работы необходим контакт экситона и акцептора. Таким образом, тушение ФЛ через перенос заряда, в отличие от тушения через резонансный перенос энергии, существенно зависит от скорости внутримономерного переноса энергии и может описываться в рамках столкновительной модели. Эффективная внутримономерная миграция экситонов при малых концентрациях акцептора будет приводить к дополнительному тушению ФЛ, что может объяснить

поведение экспериментальных кривых тушения ФЛ для смесей МEG-ПФВ/ДНАХ и МEG-ПФВ/IrC<sub>60</sub>DIOP. Кроме того, дополнительное тушение, вызванное переносом заряда, будет приводить к завышению радиуса Фёрстера при модельной аппроксимации. Такое завышение наблюдается для всех исследованных производных фуллерена, кроме 2OsC<sub>60</sub>PPh<sub>3</sub>. Отметим, что этот металлокомплекс содержит наиболее объемную функциональную группу, препятствующую контакту фуллерена с полимером и переносу заряда, а также обладает наивысшей экстинкцией в области ФЛ полимера, приводящему к эффективному переносу энергии на него.

Процесс фотоиндуцированного переноса заряда может также объяснить более сильное тушение ФЛ в смеси МEG-ПФВ/ДНАХ (см. Рис. 36) по сравнению с МEG-ПФВ/ТНФ (см. Рис. 35) при малых концентрациях акцептора. Для этого необходимо чтобы эффективность переноса заряда в смеси МEG-ПФВ/ТНФ была ниже чем в смеси МEG-ПФВ/ДНАХ. Однако это невозможно объяснить плохим контактом между молекулами акцептора ТНФ и полимером МEG-ПФВ, так как они образуют более сильный КПЗ чем МEG-ПФВ/ДНАХ. Тем не менее, сильная связь между ТНФ и МEG-ПФВ, приводящая к относительно высокому смещению электронной плотности, может искажать молекулы полимера в некоторой окрестности комплекса, создавая энергетический барьер для экситона, препятствующий переносу заряда. При этом резонансный перенос энергии с МEG-ПФВ на КПЗ МEG-ПФВ/ТНФ не чувствителен к такому энергетическому барьеру. Таким образом, тушение ФЛ будет происходить в основном за счёт переноса энергии, что хорошо согласуется с точным совпадением модельной кривой и экспериментальных данных для смеси МEG-ПФВ/ТНФ.

Таким образом, тушение ФЛ полимера рассмотренными комплексами с переносом заряда и металлокомплексами фуллерена может быть описано через резонансный перенос энергии. Радиус действия тушителей превышает средний размер нескольких звеньев МEG-ПФВ. Полученные модельные аппроксимации

согласуются с теоретическими оценками радиусов Фёрстера для радиуса переноса энергии на тушитель. Обе группы акцепторов могут быть использованы в донорно-акцепторных смесях для разделения зарядов. Перенос энергии на комплекс с переносом заряда сопровождается разделением зарядов. В смесях МEG-ПФВ с металлокомплексами фуллерена для разделения зарядов необходимо чтобы происходил фотоиндуцированный перенос дырки с акцептора на полимер (см. Рис. 15б).

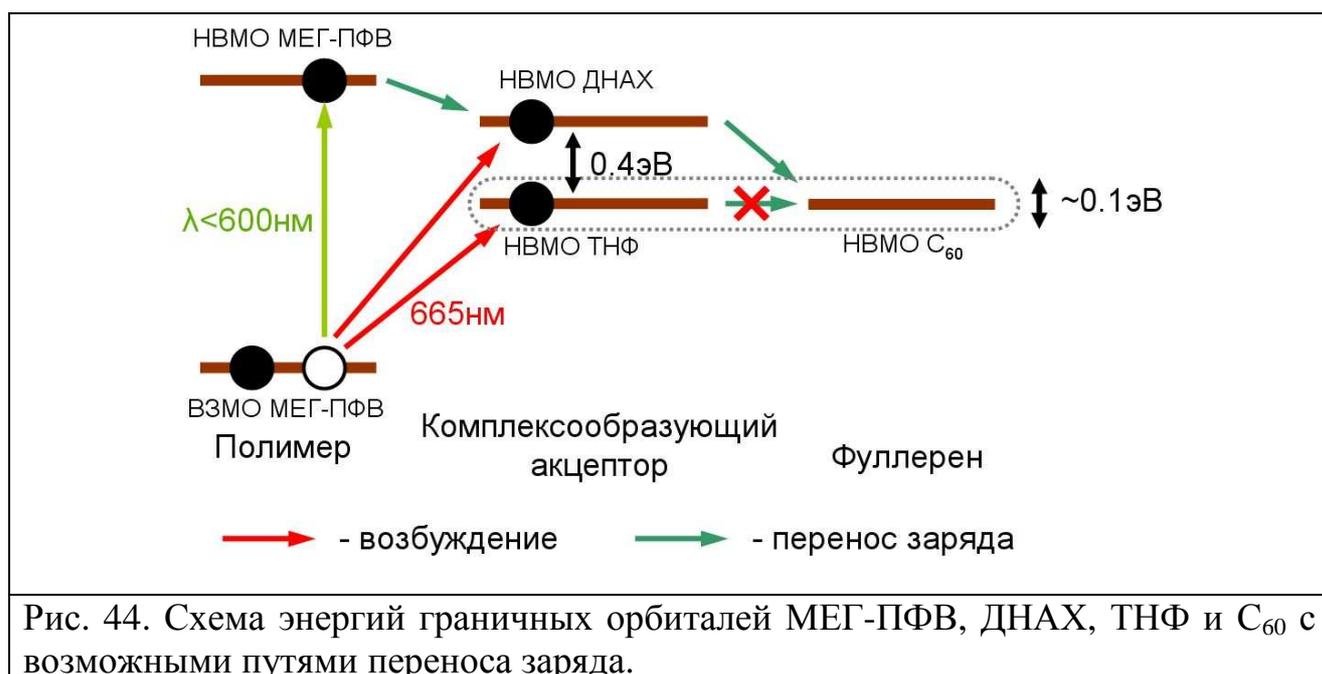
## ГЛАВА 5. СПЕКТРОСКОПИЯ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СМЕСЕЙ МЕГ-ПФВ/АКЦЕПТОР

В данной главе представлены экспериментальные результаты спектроскопии фотоиндуцированного поглощения (ФИП) в донорно-акцепторных смесях при лазерной накачке на длинах волн 532 и 665 нм. Спектроскопия фотоиндуцированного поглощения применяется как инструмент оценки эффективности генерации разделённых зарядов в смеси, т. к. полосы ФИП МЕГ-ПФВ (950 нм и 2000 нм) отвечают зарядам на полимерной цепи (см. Главу 1). Исследованы две группы смесей: трёхкомпонентные смеси, содержащие полупроводниковый полимер, акцептор, образующий комплекс с переносом заряда в основном состоянии, и  $C_{60}$ , а также двухкомпонентные смеси с металлокомплексами фуллеренов. В трёхкомпонентных смесях интерес представляет возможность переноса электрона с комплексообразующего акцептора на  $C_{60}$  (см. Главу 1). Экзоэдральные металлокомплексы фуллерена являются новыми перспективными веществами для органической фотовольтаики (см. Главу 1). Возможность переноса заряда в смесях таких металлокомплексов и полупроводникового полимера ранее не исследовалась. Использование двух длин волн фотовозбуждения позволяло исследовать различные пути переноса заряда между компонентами смеси.

### 5.1 Трёхкомпонентные смеси

Проблема фоточувствительности органических фотоэлементов в красной и ИК-области хорошо известна. Одним из способов могло бы быть использование полосы поглощения КПЗ между полимером и акцептором в основном состоянии. Помимо расширения поглощения, такой комплекс приводит и к высокой фотоокислительной стабильности, что важно для практического применения [70]. Однако, эффективность генерации долгоживущих зарядов в таких смесях достаточно низкая [30]. Это объясняется

быстрой геминальной рекомбинацией электрона и дырки. С другой стороны, в смесях с фуллереном долгоживущие разделённые заряды образуются с высокой эффективностью, но спектр поглощения смеси практически не расширяется в красную область. Один из возможных путей объединения высокой фоточувствительности и низкой геминальной рекомбинации является разработка трёхкомпонентных смесей, состоящих из полупроводникового полимера, комплексообразующего акцептора, обеспечивающего поглощение в красном и ИК-диапазонах, а также фуллерена  $C_{60}$ , на который может происходить перенос электрона с комплексообразующего акцептора (см. Рис. 44). При этом важно, чтобы электронное сродство комплексообразующего акцептора в такой смеси было ниже, чем у  $C_{60}$ . Тогда перенос электрона на него будет энергетически выгодным. В работе использовались два комплексообразующих акцептора ТНФ и ДНАХ. Электрохимические данные по ТНФ[147] и ДНАХ[148] и  $C_{60}$ [149, 150] позволяют оценить относительное положение нижних вакантных молекулярных орбиталей (НВМО) для используемых веществ (см. Рис. 44). Из рисунка видно, что для смеси МEG-ПФВ/ДНАХ/ $C_{60}$  ожидается перенос электрона на  $C_{60}$  с комплекса, в то время как для смеси МEG-ПФВ/ТНФ/ $C_{60}$  эффективность такого процесса должна быть существенно ниже.



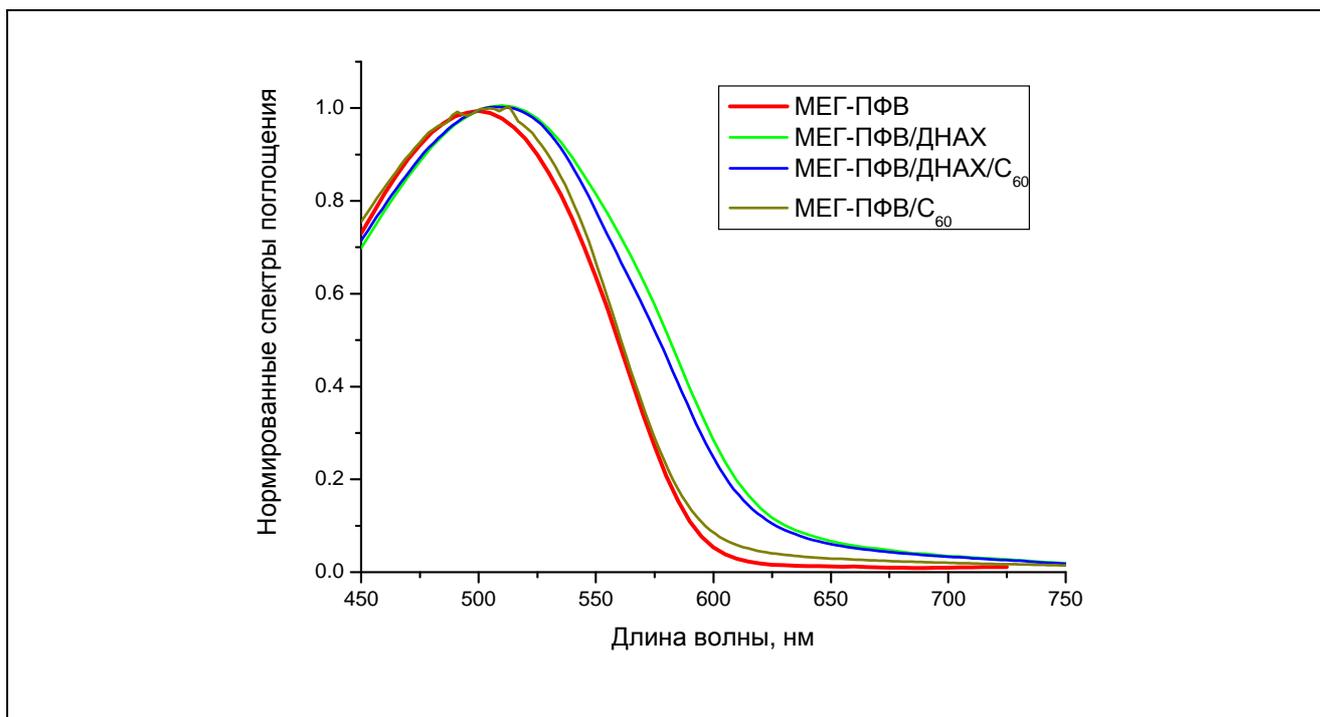


Рис. 45. Нормированные спектры поглощения плёнок МEG-ПФВ/ДНАХ, МEG-ПФВ/ДНАХ/ $C_{60}$ , МEG-ПФВ/ $C_{60}$  и чистого МEG-ПФВ с относительными молярными концентрациями на звено МEG-ПФВ 0.3 для ДНАХ и 0.15 для  $C_{60}$ .

Об образовании комплекса с переносом заряда в трёхкомпонентной смеси можно судить по нормированным спектрам поглощения, представленным на Рис. 45. Спектр поглощения МEG-ПФВ/ДНАХ сдвинут относительно спектра поглощения полимера и обладает дополнительной полосой поглощения в красном и ИК-диапазоне. В трёхкомпонентной смеси МEG-ПФВ/ДНАХ/ $C_{60}$  присутствуют идентичные особенности спектра поглощения, которые не проявляются в смеси МEG-ПФВ/ $C_{60}$ . Это означает, что присутствие фуллерена не препятствует образованию комплекса, а незначительные отличия в спектре поглощения МEG-ПФВ/ДНАХ и МEG-ПФВ/ДНАХ/ $C_{60}$  вероятно объясняются влиянием фуллерена на среднюю длину сопряжения или локальное диэлектрическое окружение полимера.

Для детектирования долгоживущих разделённых зарядов в донорно-акцепторной композиции использовалась спектроскопия ФИП. Измерялись спектры ФИП в ИК-диапазоне (800-1900 нм) при лазерной накачке с длиной

волны 665 нм, обеспечивающей поглощение света преимущественно комплексом с переносом заряда и лежащей внутри оптической щели полимера. Еще одним каналом генерации разделённых зарядов могло быть поглощение акцептора  $C_{60}$  и последующий перенос дырки на МEG-ПФВ (см. Рис. 46). Для выявления каналов генерации разделённых зарядов были измерены спектры ФИП двухкомпонентной смеси МEG-ПФВ/ $C_{60}$ . Кроме этого был измерен спектр ФИП смеси МEG-ПФВ/ДНАХ, что позволило сравнить эффективность генерации долгоживущих разделённых зарядов исключительно за счёт переноса заряда с МEG-ПФВ на ДНАХ и за счёт переноса заряда с ДНАХ на  $C_{60}$ .

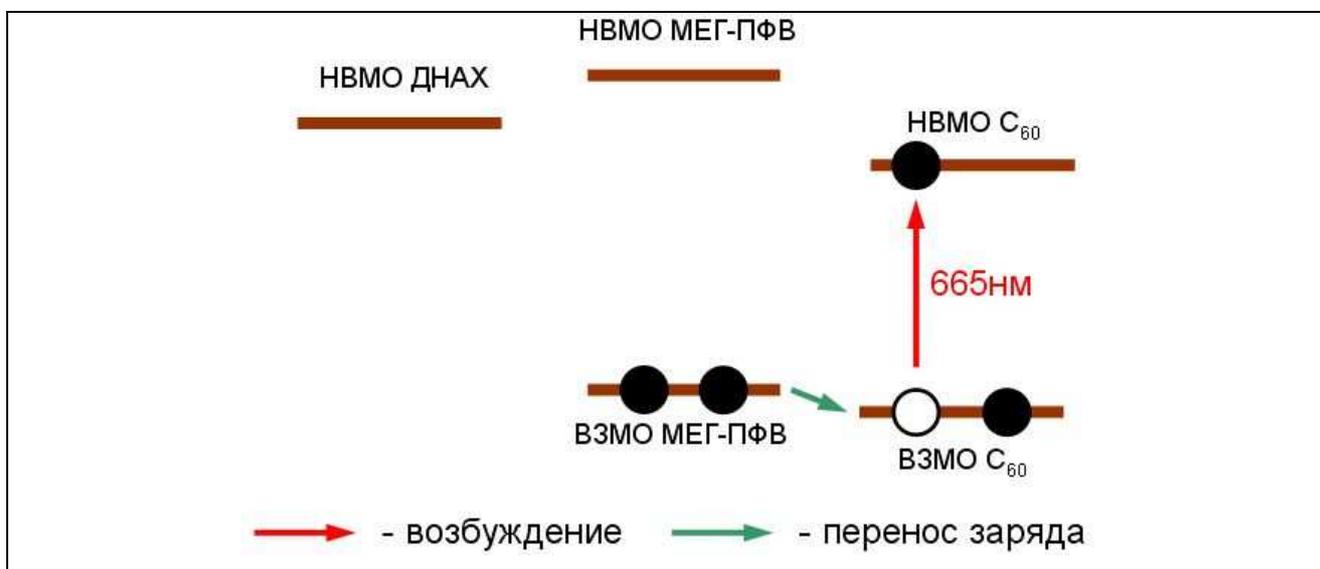


Рис. 46. Схема возможной генерации разделённых зарядов в трёхкомпонентной смеси МEG-ПФВ/ДНАХ/ $C_{60}$ , протекающая через оптическое возбуждение  $C_{60}$  без участия ДНАХ.

Плёнки смесей были приготовлены методом полива с относительной массовой концентрацией для МEG-ПФВ/ДНАХ/ $C_{60}$  1:0.3:0.15, для МEG-ПФВ/ТНФ/ $C_{60}$  1:0.3:0.15 и для МEG-ПФВ/ДНАХ 1:0.3. Такие концентрации ТНФ и ДНАХ были подобраны для максимального комплексообразования, при котором кластеризация акцептора минимальна [29]. Измерение спектров ФИП проводилось в нормальных условиях при частоте механического прерывателя 75 Гц, мощности лазерной накачки 20 мВт и длине волны накачки 665 нм.

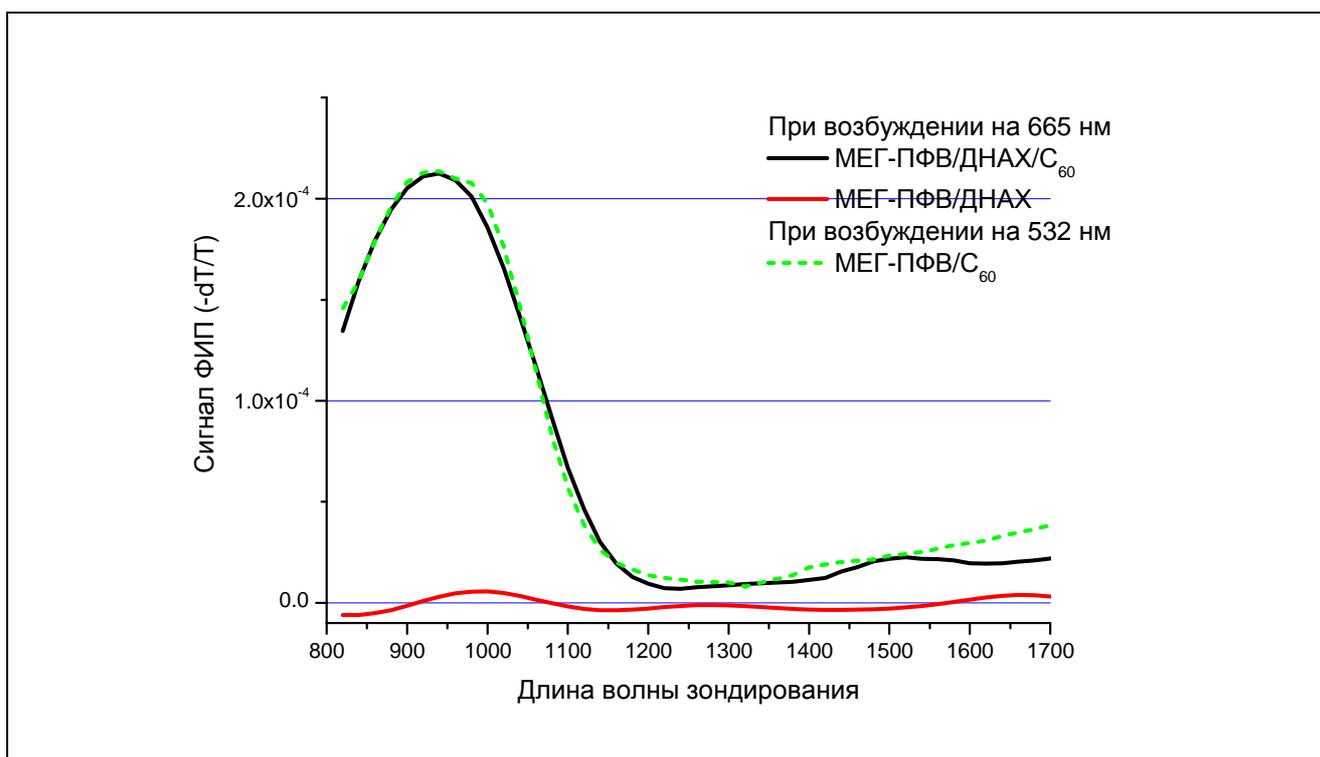


Рис. 47. Спектры ФИП для смесей МЕГ-ПФВ/ДНАХ/ $C_{60}$  и МЕГ-ПФВ/ДНАХ при фотовозбуждении на длине волны 665 нм. Для сравнения приведён спектр ФИП смеси МЕГ-ПФВ/ $C_{60}$  при фотовозбуждении на длине волны 532 нм отнормированный на такое же количество поглощённых фотонов, как и в тройной смеси.

Полученные спектры ФИП представлены на Рис. 47. На графике не отображены спектры ФИП смесей МЕГ-ПФВ/ $C_{60}$  и МЕГ-ПФВ/ТНФ/ $C_{60}$  при фотовозбуждении на длине волны 665 нм, т. к. сигнал ФИП для них был близок к нулевому в пределах ошибки измерений. Для сравнения приведён спектр ФИП для смеси МЕГ-ПФВ/ $C_{60}$  при фотовозбуждении на длине волны 532 нм, отнормированный на такое же количество поглощённых фотонов, как и в смеси МЕГ-ПФВ/ДНАХ/ $C_{60}$  при фотовозбуждении на длине волны 665 нм.

Отсутствие сигнала ФИП для смеси МЕГ-ПФВ/ $C_{60}$  при фотовозбуждении на длине волны 665 нм означает, что наличие разделённых зарядов в смеси МЕГ-ПФВ/ДНАХ/ $C_{60}$  не объясняется поглощением  $C_{60}$  и последующим переносом дырки на полимер. Двадцатикратный рост сигнала ФИП в смеси МЕГ-ПФВ/ДНАХ/ $C_{60}$  по сравнению со смесью МЕГ/ПФВ/ДНАХ означает, что время жизни разделённых зарядов значительно увеличилось. Это согласуется с предположением о переносе электрона с ДНАХ на  $C_{60}$ . Отметим, что эффективность образования разделённых зарядов для смеси МЕГ-ПФВ/ $C_{60}$  при

фотовозбуждении на длине волны 532 нм практически не отличается от таковой для трёхкомпонентной смеси МEG-ПФВ/ДНАХ/ $C_{60}$  при фотовозбуждении на длине волны 532 нм. Это свидетельствует высокой (~100%) вероятности переноса электрона с ДНАХ на фуллерен.

Эффективность переноса заряда с ТНФ на  $C_{60}$ , оказалось ожидаемо низкой. Действительно, эксперименты по ФИП эквивалентных двух и трёхкомпонентных смесей с временным разрешением при импульсном возбуждении на длине волны 620 нм показывают [74], что в смеси МEG-ПФВ/ДНАХ более 85% дырок на полимере имеют время жизни менее 5,4 пс, в то время как в смеси МEG-ПФВ/ $C_{60}$  время жизни дырок составляет 300 пс. При этом в трёхкомпонентной смеси МEG-ПФВ/ДНАХ/ $C_{60}$  перенос электрона с ДНАХ на  $C_{60}$  происходит за времена менее 0.7 пс. Еще более быстрая релаксация разделённых зарядов наблюдается при возбуждении КПЗ МEG-ПФВ/ТНФ [74]. Для дальнейшего эффективного однонаправленного переноса электрона на  $C_{60}$  необходимо, чтобы разница электронного сродства ТНФ и  $C_{60}$  была много больше  $kT$ , однако их электронное сродство примерно одинаково (см. Рис. 44). В результате электрон остаётся на НВМО ТНФ и происходит его быстрая геминальная рекомбинация с дыркой на ВЗМО МEG-ПФВ.

Перенос электрона с одного акцептора на другой демонстрирует потенциал мультикомпонентных смесей, где возможно сочетать различные свойства каждого из веществ. В данном случае на примере смеси МEG-ПФВ/ДНАХ/ $C_{60}$  показана возможность объединения низкой рекомбинации за счёт высокой подвижности электронов на фуллерене и расширенного спектра поглощения за счёт образования комплекса с переносом заряда. Однако, рассмотренный механизм переноса заряда в трёхкомпонентной смеси более сложен, чем в двухкомпонентной. В частности, он требует высокой концентрации и однородного пространственного распределения как комплексов, так и фуллеренов.

## 5.2 Плёнки МEG-ПФВ/производные фуллеренов

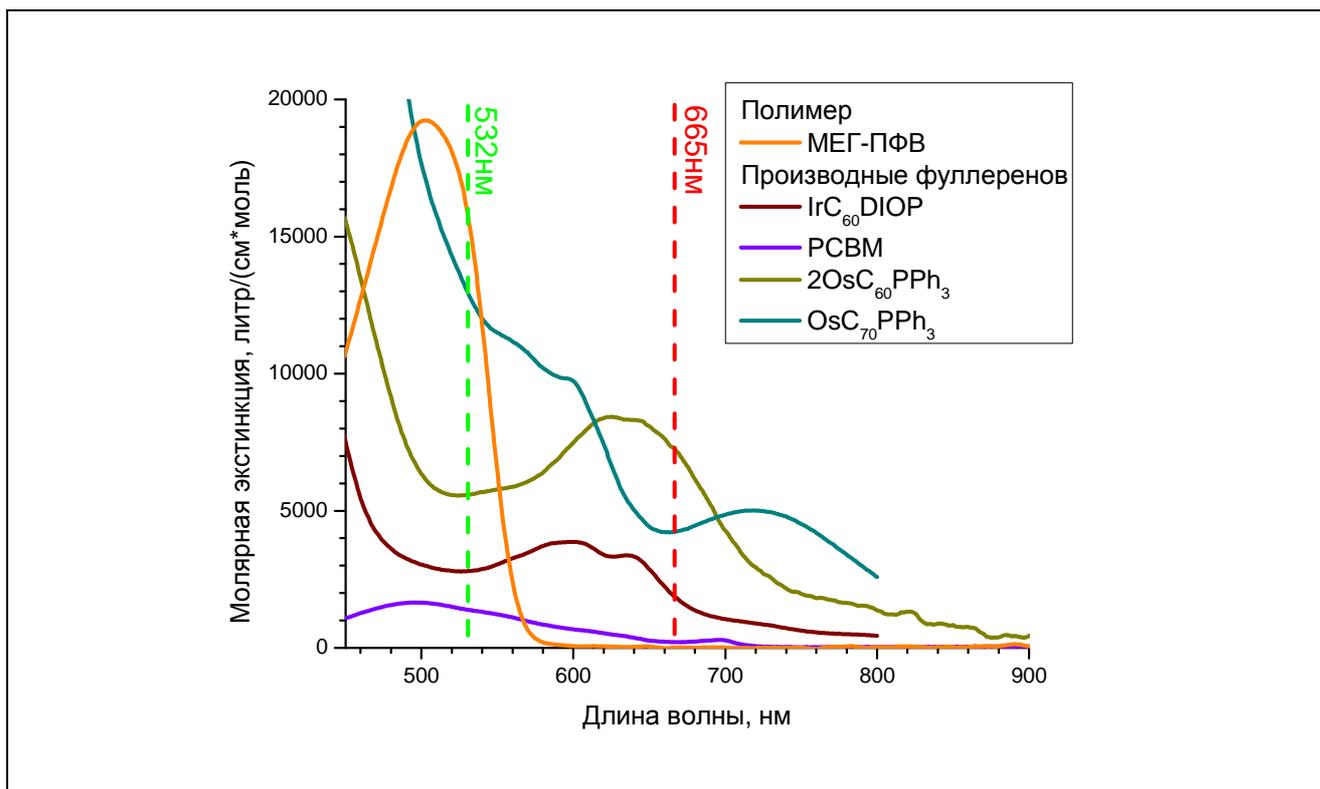


Рис. 48. Спектры молярной экстинкции полупроводникового полимера МEG-ПФВ (в расчёте на звено) в растворе хлорбензола и производных фуллерена в растворе толуола.

Перспективными производными фуллерена выступают металлокомплексы, позволяющие добиться снижения электронного сродства к электрону, большего поглощения в красной и ИК области спектра (см. Рис. 48) и хорошей растворимости [72]. Спектроскопия ФИП позволяет оценить эффективность генерации разделённых зарядов в смесях полупроводникового полимера с металлокомплексом фуллерена при возбуждении как фуллерена, так и полимера. Исследовались смеси полимера МEG-ПФВ с металлокомплексами фуллерена  $2\text{OsC}_{60}\text{PPh}_3$ ,  $\text{OsC}_{70}\text{PPh}_3$  и  $\text{IrC}_{60}\text{DIOP}$ . Выбранные вещества отличаются количеством ионов металла, типом фуллереновой основы, видом металла и функциональной группой, обеспечивающей растворимость. В качестве опорной смеси использовалась смесь МEG-ПФВ/PCBM. Относительная молярная концентрация акцепторов к звену полимера была выбрана 0.1:1, что обеспечивало практически полное тушение ФЛ, необходимое для эффективной генерации разделённых зарядов, и высокую

оптическую плотность в полосе поглощения акцепторов. Плёнки были приготовлены методом полива. Измерения спектров ФИП проводились в криостате при температуре 130-140 К.

Для оптического возбуждения использовались лазеры с длинами волн 532 и 665 нм. Мощность лазеров варьировалась для достижения одинакового количества поглощенных фотонов на двух длинах волн (см Табл. 2). Сечение лазерного пучка при попадании на образец составляло около 6 мм<sup>2</sup> для каждого из лазеров.

Донорно-акцепторная смесь	поглощение на 665 нм, %	Мощность пучка возбуждения, мВт	
		532 нм	665 нм
МЕГ-ПФВ/OsC <sub>70</sub> PPh <sub>3</sub>	41	39	76
МЕГ-ПФВ/PCBM	35	37	85
МЕГ-ПФВ/2OsC <sub>60</sub> PPh <sub>3</sub>	52	55	85
МЕГ-ПФВ/IrC <sub>60</sub> DIOP	62	66	85

Табл. 2. Поглощение донорно-акцепторными смесями на длине волны 665 нм и рассчитанная мощность возбуждения на 532 и 665 нм. Поглощение смесей на длине волны 532 нм было близко к полному.

При поглощении на длине волны 665 нм возбуждается только акцептор, в то время как на 532 нм преимущественно поглощает полимер (см. Рис. 48). Поглощением акцептора на длине волны 532 нм можно пренебречь за счёт его малой относительной молярной концентрации. При поглощении акцептора единственным каналом генерации разделённых зарядов будет фотоиндуцированный перенос дырки с производной фуллерена на полимер (см. Рис. 15б). При фотовозбуждении полимера возможен и перенос энергии, и перенос электрона на акцептор. Вероятность фотоиндуцированного переноса заряда будет зависеть от электронного сродства акцептора и от наноморфологии смеси. В перенос электрона и в перенос дырки вовлечены различные электронные уровни (см. Рис. 15), что может привести к различной

эффективности этих процессов. Использование фотовозбуждения с длиной волны в спектральных полосах поглощения полимера и акцептора позволяет произвести сравнительную оценку эффективности переноса электрона и дырки.

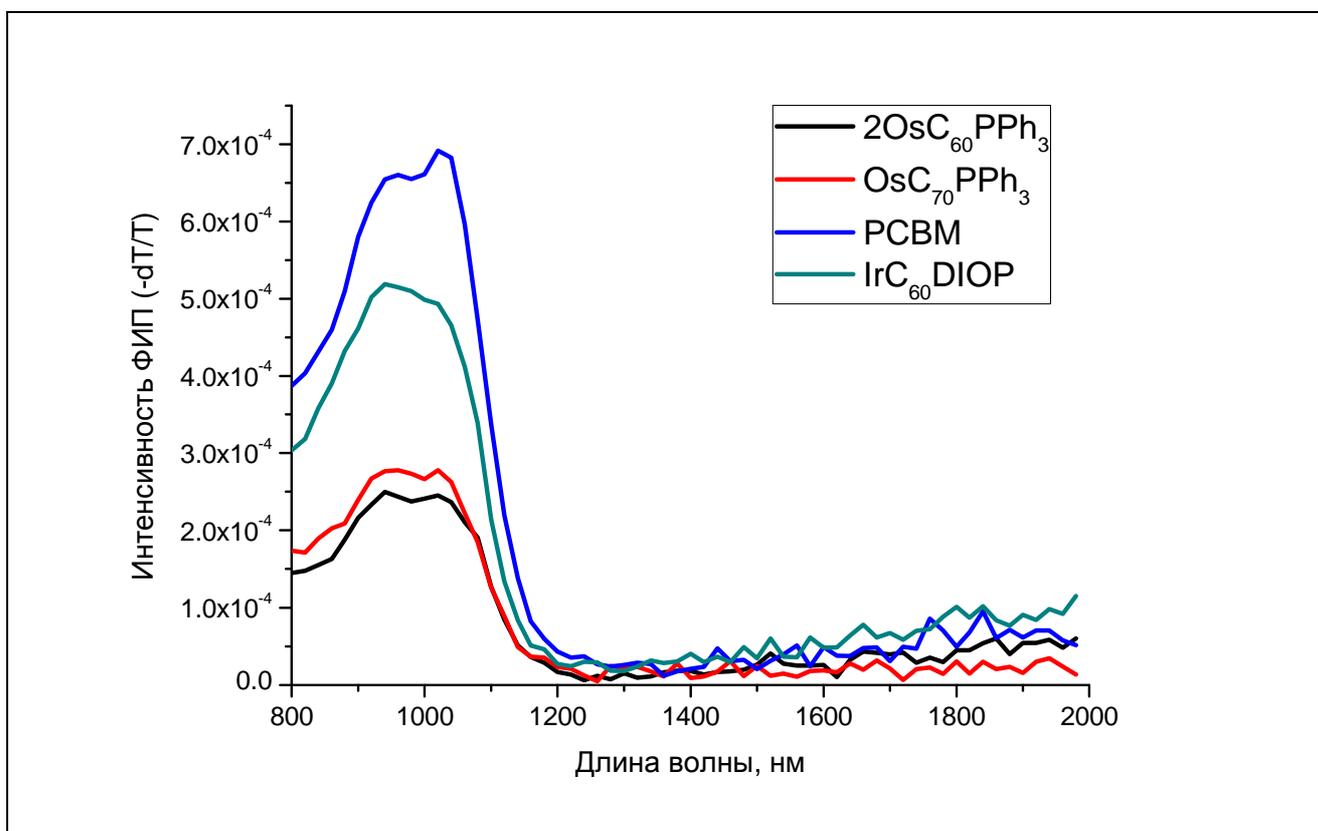


Рис. 49. Спектры ФИП смесей производных фуллерена и полупроводникового полимера МEG-ПФВ при возбуждении на длине волны 532 нм. Спектры отнормированы на интенсивность возбуждающего излучения и соответствуют возбуждению с мощностью 40 мВт.

На Рис. 49 приведены спектры ФИП при возбуждении на длине волны 532 нм. Используемая методика подбора интенсивностей накачки на длинах волн 532 и 665 нм направлена на непосредственное сравнение относительных интенсивностей генерации зарядов при возбуждении полимера и акцептора (см. Главу 3). Для сравнения относительной эффективности генерации долгоживущих разделённых зарядов для различных акцепторов амплитуды спектров на Рис. 49 были отнормированы на мощность поглощаемого света 40 мВт. На спектрах видна высокоэнергетическая полоса и край низкоэнергетической полосы поляронного поглощения (см. Главу 1). Также видно, что PCBM является самым эффективным акцептором с точки зрения

генерации долгоживущих разделённых зарядов в смеси с МEG-ПФВ. Вторым по эффективности является акцептор  $\text{IrC}_{60}\text{DIOP}$ .

На Рис. 50 приведены спектры ФИП при возбуждении на длине волны 665 нм. Амплитуды спектров отнормированы согласно поглощённой мощности аналогично фотовозбуждению на 532 нм. Видно, что лидирующими по эффективности генерации разделённых зарядов снова оказались смесь с РСВМ и с  $\text{IrC}_{60}\text{DIOP}$ . Отдельно стоит отметить крайне низкую эффективность образования разделённых зарядов в смеси с  $2\text{OsC}_{60}\text{PPh}_3$ , не наблюдавшуюся при возбуждении на длине волны 532 нм.

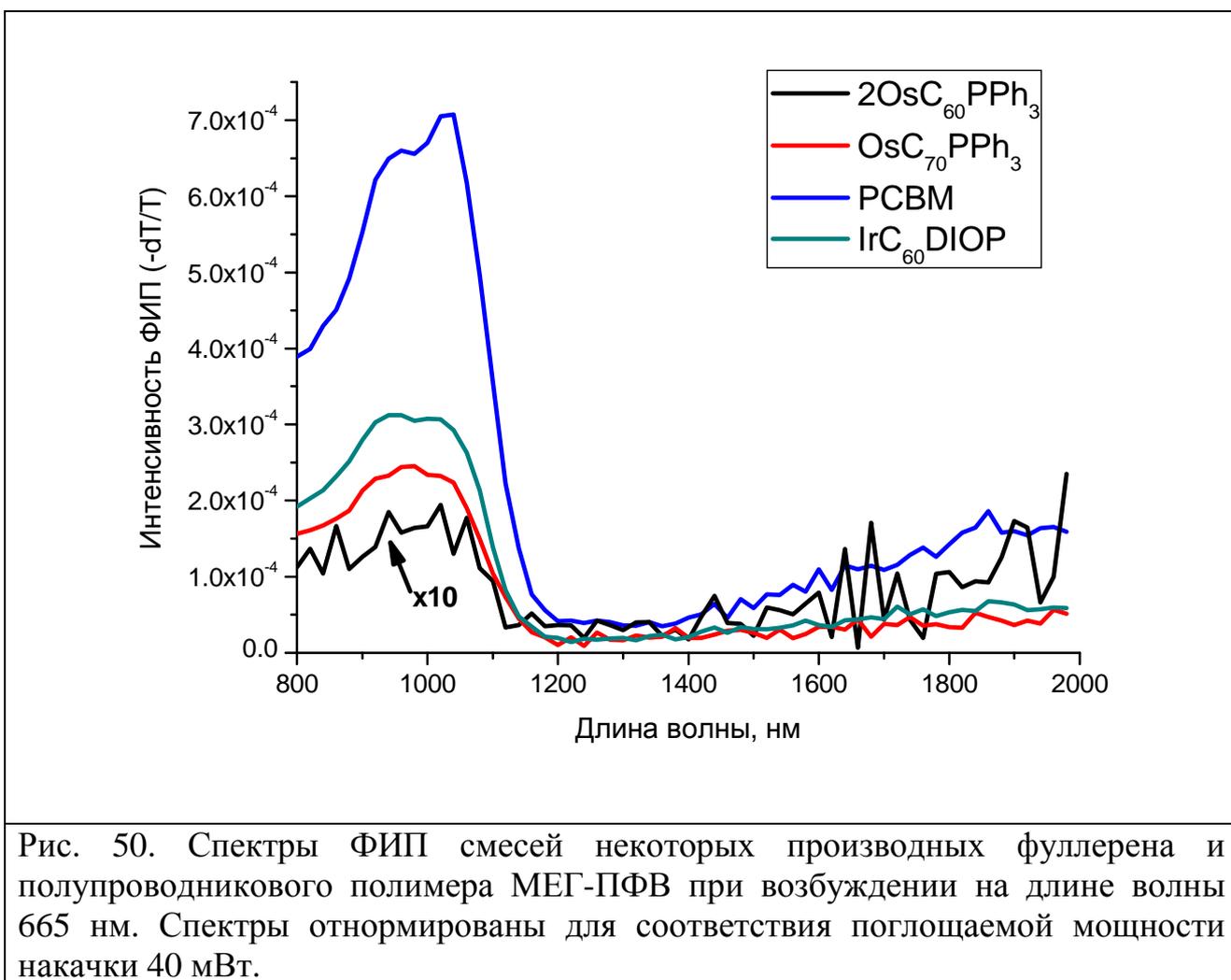
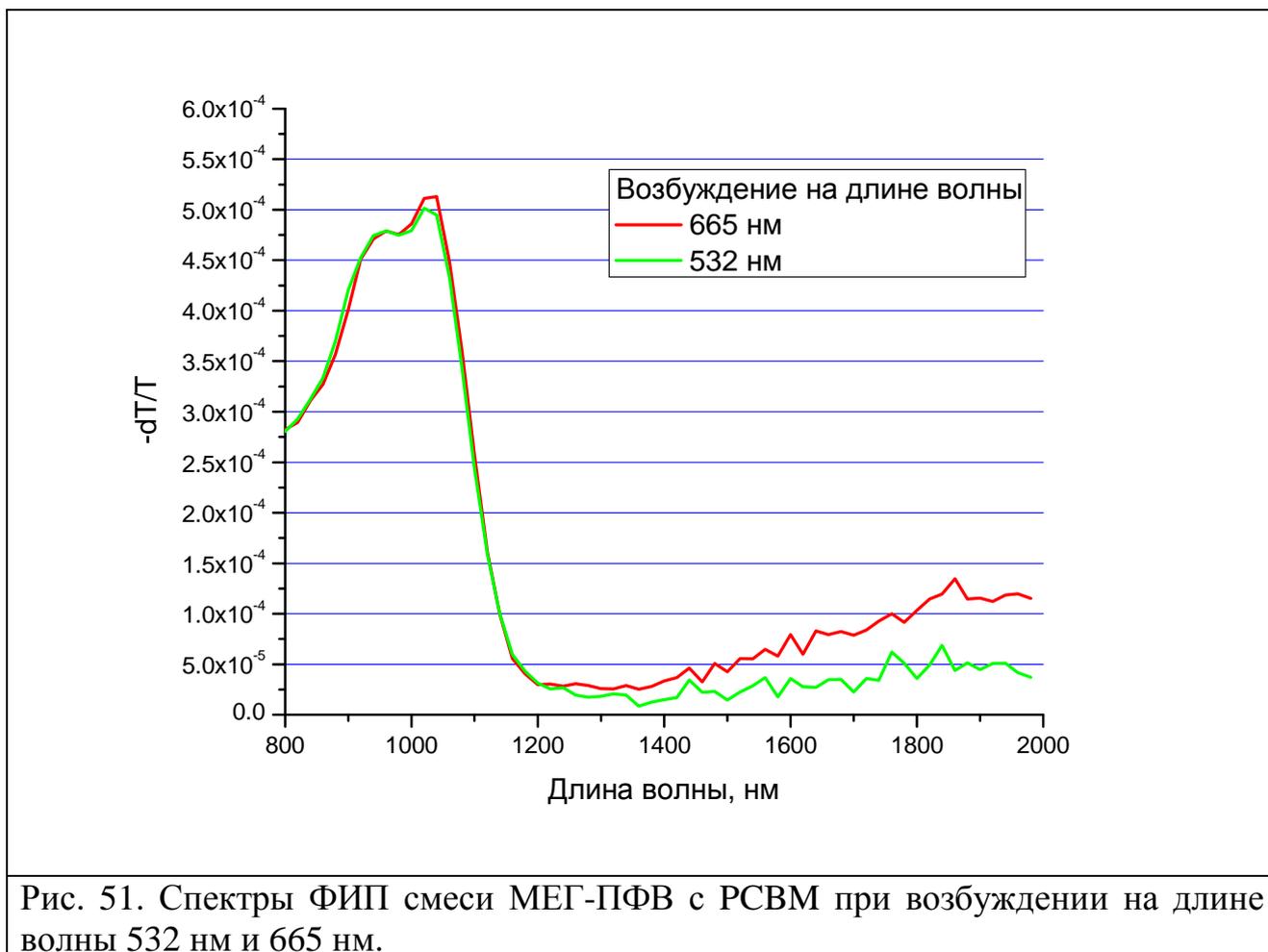


Рис. 50. Спектры ФИП смесей некоторых производных фуллерена и полупроводникового полимера МEG-ПФВ при возбуждении на длине волны 665 нм. Спектры отнормированы для соответствия поглощаемой мощности накачки 40 мВт.

Подчеркнём, что спектры ФИП для смеси МEG-ПФВ с РСВМ при накачке на 532 и 665 нм практически не отличались друг от друга в коротковолновой области спектра (см. Рис. 51). Это свидетельствует о практически одинаково

высокой способности генерировать долгоживущие разделённые заряды в смеси с МEG-ПФВ при возбуждении как полимера, так и акцептора.



Результаты спектроскопии ФИП смесей МEG-ПФВ с металлокомплексами фуллерена и РСВМ сведены вместе в Табл. 3. В таблице представлены площади спектров ФИП в диапазоне 900-1100нм, где оптимально сочетаются высокий сигнал ФИП и интенсивность пробного пучка, что обеспечивало низкую погрешность. Для удобства представления данные были отнормированы на площадь спектра ФИП РСВМ, практически одинаковую для длин волн накачки 532 и 665 нм (см. Рис. 51). Погрешность определялась по стандартному отклонению при повторных измерениях в других точках на образце с учётом аппаратной ошибки измерения сигнала ФИП.

Эффективности генерации разделённых зарядов в смесях МEG-ПФВ/ $\text{OsC}_{70}\text{PPh}_3$  и МEG-ПФВ/РСВМ практически не зависят от длины волны возбуждения. В смеси МEG-ПФВ/ $\text{IrC}_{60}\text{DIOP}$  зависимость от длины

возбуждения также укладывается в погрешность эксперимента. Эти результаты согласуются с предположением, что при возбуждении полимера происходит эффективный перенос энергии на акцептор и разделение зарядов происходит через перенос дырки. В таком случае разделение зарядов всегда прямо или косвенно идёт через возбуждение акцептора.

Донорно-акцепторная смесь	Относительная эффективность генерации долгоживущих разделённых зарядов	
	532 нм	665 нм
МЕГ-ПФВ/OsC <sub>70</sub> PPh <sub>3</sub>	0,4±0,1	0,34±0,1
МЕГ-ПФВ/PCBM	1	1±0.02
МЕГ-ПФВ/2OsC <sub>60</sub> PPh <sub>3</sub>	0,37±0,1	0,025±0,01
МЕГ-ПФВ/IrC <sub>60</sub> DIOP	0,74±0,2	0,45±0,1

Табл. 3. Относительная эффективность генерации долгоживущих разделённых зарядов в смесях МЕГ-ПФВ и производных фуллерена при возбуждении смеси на длинах волн 532 и 665 нм.

Органический полупроводник	Электронное сродство, эВ
МЕГ-ПФВ	2,8 [4]
OsC <sub>70</sub> PPh <sub>3</sub>	3.47 [151]
PCBM	4,3 [42]
2OsC <sub>60</sub> PPh <sub>3</sub>	2.98 [151, 152]
IrC <sub>60</sub> DIOP	3.64 [151]

Табл. 4. Электронное сродство полимера МЕГ-ПФВ и производных фуллерена.

В Табл. 4. представлены данные о положении энергий НВМО для МЕГ-ПФВ и используемых акцепторов, построенные по электрохимическим данным. Положение НВМО МЕГ-ПФВ взято из работы [4]. Значение электронного сродства OsC<sub>70</sub>PPh<sub>3</sub> принято равным OsC<sub>60</sub>PPh<sub>3</sub> [151], т. к. электронное сродство C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> практически одинаково [150]. Электронное сродство PCBM взято из работы [42]. Электронное сродство по отношению к C<sub>60</sub> для металлокомплексов

фуллерена  $\text{OsC}_{60}\text{PPh}_3$  и  $\text{IrC}_{60}\text{DIOP}$  представлено в работе [151], а добавление второго металлофрагмента к  $\text{OsC}_{60}\text{PPh}_3$  приводит к уменьшению электронного сродства в растворе на 0.49 эВ [152]. Электрохимические исследования растворов органических полупроводников не дают точной информации об электронном сродстве полупроводника в плёнке донорно-акцепторной смеси и носят оценочный характер. Согласно представленным в Табл. 4 данным, перенос заряда может происходить с МEG-ПФВ на любой из представленных акцепторов, но на  $2\text{OsC}_{60}\text{PPh}_3$  он может быть менее эффективным за счёт низкого электронного сродства акцептора, недостаточного для диссоциации экситона. Эффективность переноса дырки с акцептора на полимер зависит в свою очередь от взаимного положения энергий ВЗМО. Однако электрохимические методы не позволяют с точностью определить потенциал ВЗМО металлокомплексов фуллерена [152]. Поэтому единственным предположением может быть наличие корреляции между взаимным положением энергий ВЗМО и НВМО металлокомплексов фуллерена. Таким образом, низкую эффективность переноса дырки с металлокомплекса на полимер следует в первую очередь ожидать у  $2\text{OsC}_{60}\text{PPh}_3$  (см. Табл. 4).

Действительно, в смеси МEG-ПФВ/ $2\text{OsC}_{60}\text{PPh}_3$  при возбуждении акцептора на длине волны 665 нм сигнал ФИП значительно слабее, чем у других рассмотренных металлокомплексов (см. Табл. 3), хотя наличие этого сигнала подтверждает возможность переноса дырки с акцептора на фуллерен. Возбуждение же полимера на длине волны 532 нм приводит к увеличению сигнала ФИП примерно в 15 раз (см. Табл. 3). Каковы возможные объяснения этому?

Данное различие эффективностей могло бы быть следствием высокой эффективности фотоиндуцированного переноса электрона с полимера на акцептор, превосходящей эффективность переноса дырки с акцептора на полимер. Однако  $2\text{OsC}_{60}\text{PPh}_3$  обладает самой высокой молярной экстинкцией в области ФЛ полимера среди рассмотренных производных фуллерена (см. Рис.

37). Это приводит к эффективному дальнедействующему резонансному переносу энергии на акцептор (см. Главу 4). Таким образом, при возбуждении полимера, косвенно (через перенос энергии) возбуждается акцептор. Однако перенос дырки в результате такого возбуждения происходит более эффективно, чем при непосредственном лазерном возбуждении.

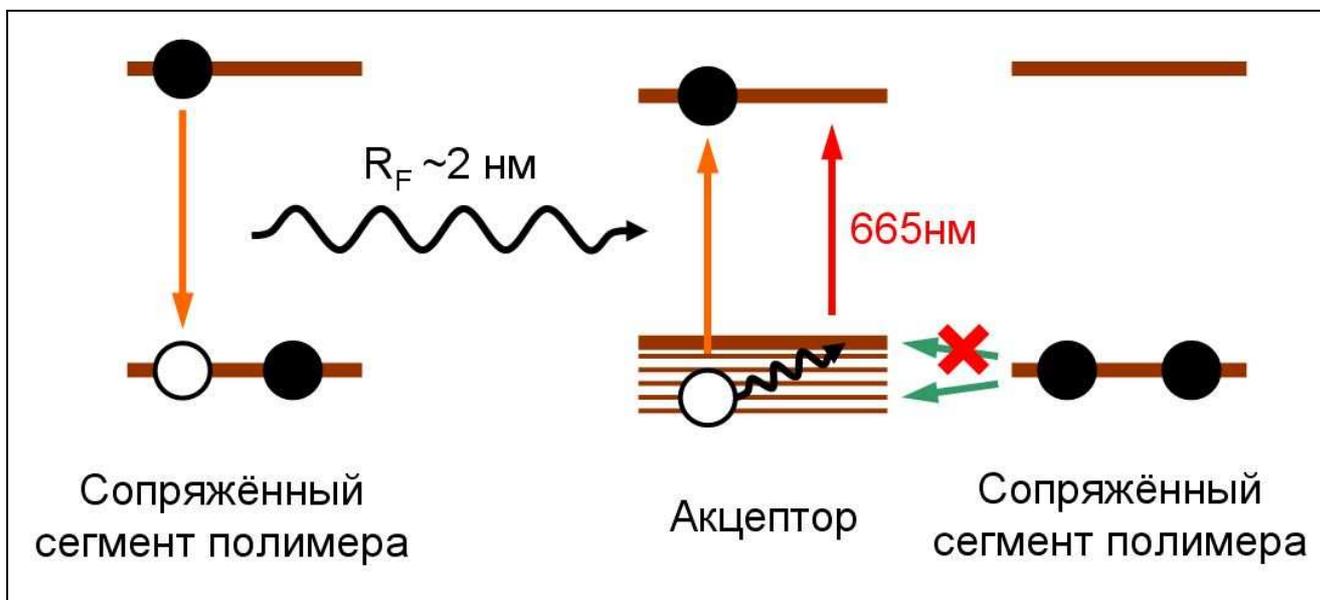


Рис. 52. Схема горячего разделения зарядов при переносе энергии с полимера на акцептор в рамках одночастичной зонной модели уровней металлокомплекса фуллерена.

Возможной причиной для этого может служить горячий перенос дырки с акцептора на полимер, который происходит при переносе энергии, но мало эффективен при лазерном возбуждении низколежащих энергетических уровней акцептора (см. Рис. 52). Действительно, малое электронное сродство  $2\text{OsC}_{60}\text{PPh}_3$  (см. Табл. 4.) способно сделать энергетически невыгодным перенос дырки с края валентной зоны акцептора на полимер. Однако при возбуждении акцептора за счёт переноса энергии с полимера, максимум спектра ФЛ которого достигается при 600 нм, возможно возбуждение колебательных состояний акцептора с временем жизни порядка 100 фс. Это время сравнимо со временем фотоиндуцированного переноса между полимером и фуллереном (~ 100 фс) [4], что делает возможным энергетически выгодный горячий фотоиндуцированный перенос дырки на полимер. Измерение сигнала ФИП при оптическом

возбуждении на длине волны 600 нм позволит проверить справедливость этой гипотезы, но это находится вне рамок настоящей работы.

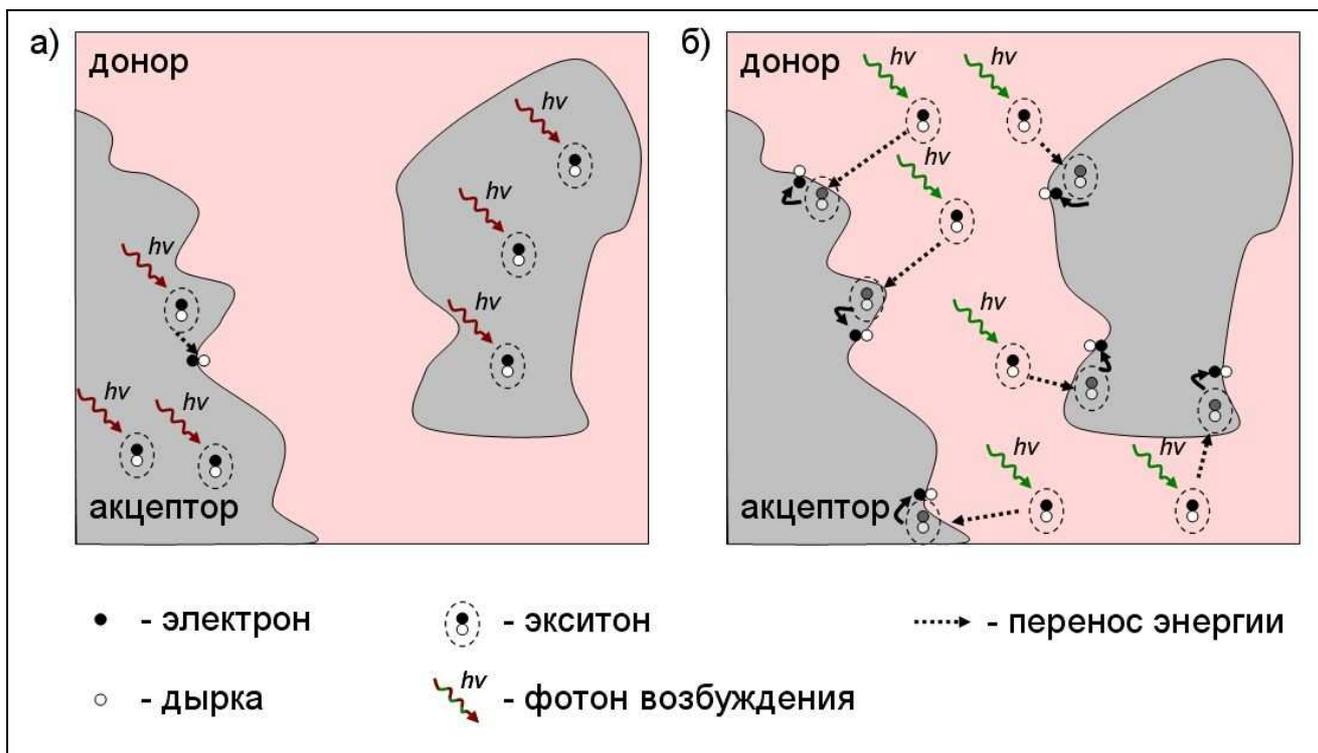


Рис. 53. Схема разделения зарядов в кластеризованной донорно-акцепторной смеси с малой экситонной подвижностью акцептора и высокой - донора: а) при оптическом возбуждении акцептора, б) при возбуждении донора с последующим резонансным переносом энергии на акцептор.

Еще одним фактором, уменьшающим количество разделённых зарядов в смеси при возбуждении акцептора на длине волны 665 нм, может быть кластеризация акцептора, которая, согласно данным по тушению ФЛ (см. Рис. 41) носит выраженный характер при используемой концентрации 0,1:1. Действительно, при наличии обширных кластеров акцептора, его оптическое возбуждение приводит к поглощению во всём объёме кластера (см. Рис. 53). Если перенос энергии в акцепторе идёт неэффективно, то возбуждение центральных частей кластера может не попадать на донорно-акцепторный интерфейс, а, следовательно, не приводить к образованию разделённых зарядов. С другой стороны, резонансный перенос энергии с полимера на акцептор наиболее вероятно произойдёт на ближайший акцептор, находящийся на границе акцепторного кластера (см. Рис. 53). В этом случае возможен эффективный перенос дырки на полимер и образование разделённых зарядов.

### 5.3 Анализ результатов и их обсуждение

В трёхкомпонентных смесях МEG-ПФВ/ДНАХ/ $C_{60}$  и МEG-ПФВ/ТНФ/ $C_{60}$  степень комплексообразования при добавлении фуллерена меняется незначительно. Это можно видеть по близости спектров поглощения двух- и трёхкомпонентных смесей с относительно слабым КПЗ МEG-ПФВ/ДНАХ (см. Рис. 45). Используемые комплексообразующие акцепторы ДНАХ и ТНФ, различались электронным сродством (см. Рис. 44), что делало перенос электрона на  $C_{60}$  энергетически выгодным с ДНАХ, но не с ТНФ. Спектроскопия ФИП показала, что эффективность генерации долгоживущих разделённых зарядов (время жизни порядка нескольких миллисекунд) значительно увеличивается при добавлении в смесь фуллерена  $C_{60}$  (см. Рис. 47). Оптическое возбуждение не поглощалось полимером, т. к. длина волны возбуждения (665 нм) лежала в оптической щели полимера, а также не поглощалось фуллереном  $C_{60}$ , т. к. его экстинкция на этой длине волны пренебрежимо мала. Таким образом, возбуждающее излучение поглощалось КПЗ МEG-ПФВ/ДНАХ и приводило к образованию разделённых зарядов: электрон на ДНАХ и дырка на МEG-ПФВ. Увеличение сигнала ФИП означает, что время жизни разделённых зарядов значительно выросло. Это вероятно объясняется переносом электрона с ДНАХ на  $C_{60}$ , что препятствует его геминальной рекомбинации с дыркой на полимере. Перенос электрона наблюдается и в измерениях ФИП в тройных и двойных смесях с временным разрешением [74]. В работе были получены времена жизни разделённых зарядов в смеси МEG-ПФВ/ $C_{60}$ , МEG-ПФВ/ДНАХ и МEG-ПФВ/ДНАХ/ $C_{60}$ . Было показано, что в смеси МEG-ПФВ/ДНАХ более 85% дырок на полимере имеют время жизни менее 5,4 пс, в то время как в трёхкомпонентной смеси МEG-ПФВ/ДНАХ/ $C_{60}$  лишь 60% разделённых зарядов имеют время жизни 5,4 пс, а время жизни остальных соответствует смеси МEG-ПФВ/ $C_{60}$  (300 пс).

Слабость сигнала ФИП в тройной смеси МEG-ПФВ/ТНФ/ $C_{60}$  свидетельствует о неэффективности переноса электрона с ТНФ на  $C_{60}$ . Это, по-

видимому, объясняется недостаточной разностью между электронным сродством  $C_{60}$  и ТНФ для однонаправленного переноса электрона. В результате электрон остаётся на НВМО ТНФ и происходит его быстрая ( $\sim 0.4$  пс [74]) геминальная рекомбинация с дыркой на ВЗМО МЕГ-ПФВ.

Рассмотренные трёхкомпонентные смеси обладают дополнительными преимуществами, помимо расширенного спектра поглощения смеси. КПЗ приводит к увеличению фотостабильности смеси [70] и способен приводить к более однородному распределению полимера и препятствовать агрегации акцептора [153]. За счёт сдвинутого в красную область по отношению к полимеру спектра поглощения комплекса на него может происходить перенос энергии, что позволяет ему служить энергетической ловушкой для экситонов на полимере. Это помогает решить достаточно сложную задачу совмещения полимера, комплексообразующего акцептора и акцептора, выполняющего роль транспорта зарядов, в единую систему, где заряд с полимера может перейти на транспортный акцептор либо перейти сначала на комплексообразующий акцептор, а затем на транспортный за достаточно короткое время, чтобы не произошла геминальная рекомбинация. Основным в этой задаче является создание эффективного канала переноса электрона с большинства комплексообразующих акцепторов на транспортные акцепторы. Действительно, КПЗ может являться эффективным акцептором энергии, за счёт дальнедействующего ( $\sim 3$  нм) механизма резонансного переноса энергии. Тогда при фотовозбуждении как полимера, так и КПЗ будет происходить разделение зарядов, когда электрон переходит на комплексообразующий акцептор, а дырка на полимер. Поэтому для предотвращения дальнейшей быстрой геминальной рекомбинации этих зарядов необходимо создать канал дальнейшего переноса электрона, например, на фуллерен  $C_{60}$ .

В смесях МЕГ-ПФВ и металлокомплексов фуллерена  $OsC_{70}PPh_3$ ,  $IrC_{60}DIOP$ ,  $2OsC_{60}PPh_3$ , а также в опорной смеси РСВМ и МЕГ-ПФВ был измерен сигнал ФИП при оптическом возбуждении на длине волны 665 и 532

нм. Излучение на длине волны 532 нм, поглощается преимущественно полимером, а излучение на длине волны 665 нм может привести только к возбуждению акцептора. Высокое поглощение акцепторов должно приводить к эффективному переносу на них энергии с полимера. Таким образом, в эксперименте при возбуждении на длинах волн 532 и 665 нм мог преимущественно возбуждаться прямым или косвенным образом акцептор, и разделённые заряды образовывались через перенос дырки с акцептора на полимер.

Это подтверждается одинаковыми в пределах погрешности эффективностями генерации разделённых зарядов при возбуждении смесей МEG-ПФВ/PCBM, МEG-ПФВ/OsC<sub>70</sub>PPh<sub>3</sub> и IrC<sub>60</sub>DIOP на длинах волн 532 и 665 нм (см. Табл. 3). Однако в смеси МEG-ПФВ/2OsC<sub>60</sub>PPh<sub>3</sub> сигнал ФИП при фотовозбуждении на длине волны 665 нм значительно слабее, чем при возбуждении в полосе поглощения полимера (см. Табл. 3). По всей видимости, это может быть следствием двух причин. Во-первых, 2OsC<sub>60</sub>PPh<sub>3</sub> обладает наиболее низким электронным сродством, связанным с наличием двух металлофрагментов (см. Табл. 4), что может означать наименьшую работу выхода. Если работа выхода акцептора меньше работы выхода полимера, то при недостаточной энергии возбуждения акцептора перенос дырки на полимер может быть энергетически невыгодным, в то время как при достаточной энергии возбуждения может происходить горячий перенос дырки (см. Рис. 52). Спектр ФЛ полимера имеет пик интенсивности на 600 нм, что приводит к большей энергии возбуждения акцептора при переносе на него энергии, чем при непосредственном возбуждении на длине волны 665 нм. Горячий перенос заряда может быть эффективен в таких смесях т. к. переноса заряда на фуллерен происходит за времена порядка 100 фс, сравнимых со временем колебательной релаксации (~100 фс). Второй важной причиной низкой эффективности разделения зарядов может быть кластеризация акцептора. Действительно, мобильность экситона в фазе акцептора должна быть

достаточно низкой, так как квантовый выход ФЛ металлокомплексов фуллерена мал. Тогда при возбуждении внутренних частей кластера акцептора экситон может не попадать на границу раздела фаз и не диссоциировать в разделённые заряды (см. Рис. 53а). Зато при переносе энергии с полимера на акцептор возбуждается преимущественно граничная область акцепторного кластера, так как вероятность переноса энергии на неё значительно выше (см. Рис. 53б). При этом возможен непосредственный перенос дырки и образование разделённых зарядов.

Таким образом, была продемонстрирована возможность использовать металлокомплексы фуллеренов как эффективные акцепторы в смеси с полупроводниковым полимером. Полученные смеси способны к разделению зарядов как при возбуждении в полосе поглощения полимера, так и в полосе поглощения акцептора. В таких смесях возможно более высокое напряжение холостого хода чем в традиционных смесях полупроводникового полимера и органических производных фуллерена за счёт уменьшения электронного сродства фуллерена при образовании металлокомплекса [72]. Однако дальнейшее уменьшение электронного сродства при добавлении второго металлофрагмента может снижать эффективность разделения зарядов при фотовозбуждении акцептора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты диссертации заключаются в следующем:

1. Построена модель стационарного тушения ФЛ в смеси полупроводникового полимера и энергетического акцептора при лазерном возбуждении с учётом резонансного переноса энергии между сопряжёнными сегментами полимера. Особенностью модели является описание свойств тушения ФЛ через функцию плотности вероятности скоростей тушения для случайно расположенных в пространстве экситонов. Модификация этой функции позволяет учитывать морфологию смеси и разные процессы тушения. Для однородного распределения акцептора получена аналитическая двухпараметрическая зависимость нормированной интенсивности ФЛ от концентрации акцепторов. Для этой зависимости рассчитаны асимптотики при высоких концентрациях акцептора и предельных значениях эффективности резонансного переноса энергии между сопряжёнными сегментами полимера. Из асимптотик показано, что перенос энергии между сопряжёнными сегментами полимера может привести к дополнительному тушению ФЛ не более чем на 60%.

2. Получены кривые тушения ФЛ для плёнок донорно-акцепторных смесей, где в качестве донора использовался люминесцирующий полупроводниковый полимер МEG-ПФВ, а в качестве акцепторов ТНФ, ДНАХ и производные фуллеренов. Плёнки были приготовлены методами полива и центрифугирования. Измерения проведены при лазерном возбуждении полимера на длине волны 532 нм. Экспериментальные результаты были проанализированы в рамках построенной модели тушения ФЛ. В частности был получен эффективный радиус переноса энергии с сопряжённого сегмента МEG-ПФВ на комплекс МEG-ПФВ/ТНФ, составляющий  $3.4 \pm 0.1$  нм. Показано, что это значение согласуется с теоретической оценкой.

3. Измерены спектры фотоиндуцированного поглощения двухкомпонентных смесей, содержащих полупроводниковый полимер МEG-

ПФВ и акцепторы ТНФ, ДНАХ, и трёхкомпонентных смесей, содержащих полимер МEG-ПФВ, акцепторы ТНФ, ДНАХ и фуллерен  $C_{60}$ . Измерения проведены при лазерном возбуждении в полосу поглощения комплексов МEG-ПФВ/ТНФ и МEG-ПФВ/ДНАХ (665 нм). Показано, что в трёхкомпонентной смеси может происходить эффективный перенос электрона с акцептора ДНАХ на фуллерен. Вероятность такого межакцепторного переноса электрона зависит от электронного сродства акцепторов.

4. Измерены спектры фотоиндуцированного поглощения смесей полупроводникового полимера МEG-ПФВ с экзоэдральными металлокомплексами фуллеренов. Эксперименты проведены при лазерном возбуждении в полосы поглощения полимера (532 нм) и металлокомплексов фуллерена (665 нм) на миллисекундной шкале при характерных интенсивностях фотовозбуждения  $1 \text{ Вт/см}^2$ . Показано, что эффективности генерации долгоживущих разделённых зарядов при фотовозбуждении полимера и металлокомплекса фуллерена слабо различаются для большинства исследованных смесей. Эффективность генерации долгоживущих разделённых зарядов в смеси с металлокомплексом  $\text{IrC}_{60}\text{DIOP}$  оказалась наибольшей среди исследованных металлокомплексов фуллеренов и составила около 70% по отношению к эффективности генерации зарядов в опорной смеси МEG-ПФВ/метанофуллерен. Для металлокомплекса фуллерена, содержащего два металлофрагмента были получены существенно различные эффективности генерации долгоживущих разделённых зарядов, что было объяснено слишком низким сродством данного металлокомплекса фуллерена к электрону. Показано, что представленные результаты спектроскопии ФИП согласуются с представлениями о резонансном переносе энергии с фотовозбуждённого полимера на акцептор.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Shi, J. Liu, Y. Yang Device performance and polymer morphology in polymer light emitting diodes: The control of thin film morphology and device quantum efficiency. // *J. Appl. Phys.* - 2000. - vol. 87, no. 9, pt.1-3. - p. 4254.
2. R. H. Friend Conjugated polymers. New materials for optoelectronic devices // *Pure Appl. Chem.* - 2001. - vol. 73, no. 3. - p. 425.
3. G. Wegmann, H. Giessen, A. Greiner, R. F. Mahrt Laser Emission From a Solid Conjugated Polymer: gain Tunability, and Coherence // *Phys. Rev. B.* - 1998. - vol. 57, no. 8. - p. R4218.
4. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen Plastic Solar Cells // *Adv. Funct. Mater.* - 2001. - vol. 11, no. 1. - p. 15.
5. C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaro Organic Thin-Film Transistors: a Review of Recent Advances // *IBM J. Res. Dev.* - 2001. - vol. 45, no. 1. - p. 11.
6. A. J. Heeger Interview - in Profile: Alan J. Heeger, Professor of Physics, University of California at Santa Barbara, and 2000 Nobel Laureate in Chemistry // *Adv. Mater.* - 2002. - vol. 14, no. 9. - p. 627.
7. L. Salem ed., The molecular orbital theory of conjugated systems - New York: Benjamin, 1966.
8. D. D. C. Bradley, A. R. Brown, P. L. Burn, J. H. Burroughes, R. H. Friend, A. B. Holmes, K. D. Mackay, R. N. Marks Light-Emission from Poly(Para-Phenylene Vinylene) - A Comparison Between Photoluminescence and Electroluminescence // *Synth. Met.* - 1991. - vol. 43, no. 1-2. - p. 3135.
9. M. A. Bader, G. Marowsky, A. Bahtiar, K. Koynov, C. Bubeck, H. Tillmann, H.-H. Horhold, S. Pereira Poly(p-phenylenevinylene) derivatives: new promising materials for nonlinear all-optical waveguide switching. // *J. Opt. Soc. Am. B.* - 2002. - vol. 19, no. 9. - p. 2250.
10. P. L. Burn, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, A. B. Holmes Studies on the Efficient Synthesis of Poly(Phenylenevinylene) (Ppv) and Poly(Dimethoxy Phenylenevinylene) (Dimethoxy-Ppv) // *Synth. Met.* - 1991. - vol. 41, no. 1-2. - p. 261.
11. C. Winder, G. Matt, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, N. S. Sariciftci, C. J. Brabec Sensitization of Low Bandgap Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells // *Thin Solid Films.* - 2002. - vol. 403. - p. 373.
12. T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. F. Voss, A. J. Heeger Enhanced Order and Electronic Delocalization in Conjugated Polymers Oriented by Gel Processing in Polyethylene // *Phys. Rev. B.* - 1991. - vol. 44, no. 16. - p. 8652.
13. А. А. Бакулин, Спектроскопия фотоиндуцированного поглощения и фотолюминесценции донорно-акцепторных композиций на основе растворимого полипарафениленвинилена - Дипломная работа: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005.
14. C. Im, J. M. Lupton, P. Schouwink, S. Heun, H. Becker, H. Bassler Fluorescence Dynamics of Phenyl-Substituted Polyphenylenevinylene-

- Trinitrofluorenone Blend Systems // *J. Chem. Phys.* - 2002. - vol. 117, no. 3. - p. 1395.
15. *Y. V. Romanovskii, V. I. Arkhipov, H. Bassler* Recombination of Singlet Excitons With Geminate Pairs of Charge Carriers in Conjugated Polymers - Art. No. 033104 // *Phys. Rev. B.* - 2001. - vol. 64, no. 3. - p. 033104.
  16. *H. Antoniadis, B. R. Hsieh* Photoluminescence studies on poly(1,4-phenylene 1'-phenyl vinylene) doped with fluorenylidene malononitrile // *Chem. Phys. Lett.* - 1995. - vol. 238, no. 4-6. - p. 301.
  17. *W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger* Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells With Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology // *Adv. Funct. Mater.* - 2005. - vol. 15, no. 10. - p. 1617.
  18. *Д. Ю. Паращук, А. И. Кокорин* Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии // *Russian Chemistry Journal (Journal of Russian Mendeleev Chemical Society)*. - 2008. - т. 52, № 6. - с. 107.
  19. *S. A. Lerke, B. A. Parkinson, D. H. Evans, P. J. Fagan* Electrochemical Studies on Metal Derivatives of Buckminsterfullerene (C-60) // *J. Am. Chem. Soc.* - 1992. - vol. 114, no. 20. - p. 7807.
  20. *M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. Van Hal, R. A. J. Janssen* Efficient Methano[70]Fullerene/Mdmo-Ppv Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells // *Angew. Chem. Int. Edit.* - 2003. - vol. 42, no. 29. - p. 3371.
  21. *F. J. Brady, D. J. Cardin, M. Domin* New Organometallic Complexes of Buckminsterfullerene Having Pi-Bonded Nickel, Palladium, or Platinum With Triorganophosphite Ligands, and Their Characterization // *J. Organomet. Chem.* - 1995. - vol. 491, no. 1-2. - p. 169.
  22. *S. P. McGlynn* Energetics of molecular complexes // *Chem. Rev.* - 1958. - vol. 58. - p. 1113.
  23. *A. Vollmer, E. F. Aziz, S. Eisebitt, W. Eberhardt, P. Pingel, D. Neher, N. Koch*, Localized charge transfer in a molecularly doped conducting polymer - Planneralm, Donnersbach Austria: Winterschool on Organic Electronics: The Role of Interfaces, 26-31 Jan 2008, The Book of Abstracts. - p. 54.
  24. *В. В. Бруевич, Т. Ш. Махматов, С. Г. Елизаров, Е. М. Нечволодова, Д. Ю. Паращук* Основное состояние пи-сопряженных полимерных цепей, образующих межмолекулярный комплекс с переносом заряда: зондирование методом спектроскопии комбинационного рассеяния // *ЖЭТФ*. - 2007. - т. 132, № 3. - с. 531.
  25. *G. Ruani, C. Fontanini, M. Murgia, C. Taliani* Weak Intrinsic Charge Transfer Complexes: a New Route for Developing Wide Spectrum Organic Photovoltaic Cells // *J. Chem. Phys.* - 2002. - vol. 116, no. 4. - p. 1713.
  26. *R. Foster*, Organic Charge-Transfer Complexes - New York: Academic Press, 1969.
  27. *L. Goris, K. Haenen, M. Nesladek, P. Wagner, D. Vanderzande, L. De Schepper, J. D'Haen, L. Lutsen, J. V. Manca* Absorption phenomena in organic

- thin films for solar cell applications investigated by photothermal deflection spectroscopy // *J. Mater. Sci.* - 2005. - vol. 40, no. 6. - p. 1413.
28. *K. Vandewal, A. Gadisa, W. D. Oosterbaan, S. Bertho, F. Banishoeib, I. V. Severen, L. Lutsen, T. J. Cleij, D. Vanderzande, J. V. Manca* The Relation Between Open-Circuit Voltage and the Onset of Photocurrent Generation by Charge-Transfer Absorption in Polymer : Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells // *Adv. Funct. Mater.* - 2008. - vol. 18. - p. 2064.
  29. *S. G. Elizarov, A. E. Ozimova, D. Y. Paraschuk, S. A. Arnautov, E. M. Nechvolodova* Laser Light Scattering as a Probe of Phase Separation in Donor-Acceptor Conjugated Polymer Films // *Proc. SPIE.* - 2006. - vol. 6257. - p. 293.
  30. *A. A. Bakulin, D. S. Martyanov, D. Y. Paraschuk, M. S. Pshenichnikov, P. H. M. van Loosdrecht* Ultrafast Charge Photogeneration Dynamics in Ground-State Charge-Transfer Complexes Based on Conjugated Polymers // *J. Phys. Chem. B.* - 2008. - vol. 112, no. 44. - p. 13730.
  31. *V. D. Mihailetchi, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom, C. Melzer, B. De Boer, J. K. J. Van Duren, R. A. J. Janssen* Compositional Dependence of the Performance of Poly(P-Phenylene Vinylene): Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells // *Adv. Funct. Mater.* - 2005. - vol. 15, no. 5. - p. 795.
  32. *А. А. Бакулин, А. Н. Ходарев, Д. С. Мартьянов, С. Г. Елизаров, И. В. Головин, Д. Ю. Паращук, С. А. Арнаутков, Е. М. Нечволодова* Комплексы с переносом заряда сопряженного полимера // *Доклады Академии Наук.* - 2004. - т. 398, № 6. - с. 774.
  33. *D. Y. Paraschuk, S. G. Elizarov, A. N. Khodarev, A. N. Shchegolikhin, S. A. Arnautov, E. M. Nechvolodova* Weak intermolecular charge transfer in the ground state of a pi-conjugated polymer chain // *Письма в ЖЭТФ.* - 2005. - т. 81, № 9. - с. 583.
  34. *T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu, J. C. Sturm* Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices // *Appl. Phys. Lett.* - 1998. - vol. 72, no. 5. - p. 519.
  35. *S.-C. Chang, J. Liu, J. Bharathan, Y. Yang, J. Onohara, J. Kido* Multicolor Organic Light-Emitting Diodes Processed by Hybrid Inkjet Printing // *Adv. Mater.* - 1999. - vol. 11, no. 9. - p. 734.
  36. *F. Pschenitzka, J. C. Sturm* Three-color organic light-emitting diodes patterned by masked dye diffusion // *Appl. Phys. Lett.* - 1999. - vol. 74, no. 13. - p. 1913.
  37. *A. R. John, B. Zhenan, D. Lisa* Fabrication of patterned electroluminescent polymers that emit in geometries with feature sizes into the submicron range // *Appl. Phys. Lett.* - 1998. - vol. 73, no. 3. - p. 294.
  38. *G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger* Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. // *Nature.* - 1992. - vol. 357, no. 6378. - p. 477.
  39. *N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl* Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene // *Science.* - 1992. - vol. 258, no. 5087. - p. 1474.

40. *P. Peumans, S. R. Forrest* Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C-60 photovoltaic cells // *Appl. Phys. Lett.* - 2001. - vol. 79, no. 1. - p. 126.
41. *P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest* Small Molecular Weight Organic Thin-Film Photodetectors and Solar Cells (Vol 93, Pg 3693, 2003) // *J. Appl. Phys.* - 2003. - vol. 93, no. 7. - p. 3693.
42. *J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T. Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger* Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing // *Science.* - 2007. - vol. 317, no. 5835. - p. 222.
43. *J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan* Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols // *Nat. Mater.* - 2007. - vol. 6, no. 7. - p. 497.
44. *B. J. Schwartz* Conjugated Polymers: What makes a chromophore? // *Nat Mater.* - 2008. - vol. 7, no. 6. - p. 427.
45. *A. J. Heeger, F. Wudl, N. S. Sariciftci, R. A. J. Janssen, N. Martin* Photoinduced Electron Transfer Between Conjugated Polymers and a Homologous Series of Tcnq Derivatives // *J. Phys. I.* - 1996. - vol. 6, no. 12. - p. 2151.
46. *T. Forster* Transfer mechanisms of electronic excitation // *Discuss. Faraday Soc.* - 1959. - vol. 27. - p. 7.
47. *S. Cook, H. Ohkita, Y. Kim, J. J. Benson-Smith, D. D. C. Bradley, J. R. Durrant* A Photophysical Study of Pcbm Thin Films // *Chem. Phys. Lett.* - 2007. - vol. 445, no. 4-6. - p. 276.
48. *A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W.-P. Su* Solitons in conducting polymers. // *Rev. Mod. Phys.* - 1988. - vol. 60, no. 3. - p. 781.
49. *K. H. Lee, R. A. J. Janssen, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger* Direct Evidence of Photoinduced Electron-Transfer in Conducting-Polymer-C60 Composites by Infrared Photoexcitation Spectroscopy // *Phys. Rev. B.* - 1994. - vol. 49, no. 8. - p. 5781.
50. *R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, C. Hare, N. Martin, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudl* Photoinduced Electron-Transfer Reactions in Mixed Films of Pi-Conjugated Polymers and a Homologous Series of Tetracyano-P-Quinodimethane Derivatives // *J. Chem. Phys.* - 1995. - vol. 103, no. 20. - p. 8840.
51. *O. Epshtein, G. Nakhmanovich, Y. Eichen, E. Ehrenfreund* Dispersive dynamics of photoexcitations in conjugated polymers measured by photomodulation spectroscopy // *Phys. Rev. B.* - 2001. - vol. 63, no. 12. - p. 125206/1.
52. *С. А. Запуниди*, Генерация долгоживущих заряженных состояний в композициях донор-акцептор-акцептор на основе сопряжённого полимера - Москва: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2006", 12-15 апреля 2006, сборник тезисов (секция физика).

53. *С. А. Запуниди*, Фотоиндуцированный перенос заряда в тройной донорно-акцепторной композиции на основе сопряженного полимера - Санкт-Петербург: Научная молодежная школа в рамках международного оптического конгресса "Оптика XXI век", 16-20 сентября 2006, сборник трудов, раздел "Оптические материалы и технологии". - с. 3.
54. *С. А. Запуниди*, Возможности повышения эффективности полимерных солнечных фотоэлементов с помощью трёхкомпонентных донорно-акцепторных смесей - Москва: Пятая Всероссийская научная молодежная школа «Возобновляемые источники энергии», 25-26 октября 2006, материалы конференции. - с. 32.
55. *I. V. Golovnin, S. A. Zapunidi, E. M. Nechvolodova, I. A. Gvozdikova, D. Y. Paraschuk*, Can MEH-PV be photostable in a donor-acceptor blend? - Bad Hofgastein, Austria: The 19th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion, (QUANTSOL 2007), March 18-23 2007, Proceedings. - p. 35.
56. *Ю. В. Крылова, С. А. Запуниди*, Гашение люминесценции донорно-акцепторным комплексом с переносом заряда в композиции на основе сопряженного полимера - Москва: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2007", 11-14 апреля 2007, материалы докладов (секция химия).
57. *О. Д. Паращук, С. А. Запуниди*, Модель гашения фотолюминесценции сопряженных полимеров межмолекулярными комплексами с переносом заряда - Москва: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2007", 11-14 апреля 2007, материалы докладов (секция химия).
58. *S. A. Zapunidy, Y. V. Krylova, E. M. Nechvolodova, D. Y. Paraschuk*, Light Harvesting in the Ground-State Charge-Transfer Complex Between a Conjugated Polymer And an Organic Acceptor Molecule - Minsk, Belarus: International Conference on Coherent and Nonlinear Optics "ICONO-2007", 28 мая – 1 июня 2007, Technical Digest -I10.
59. *S. A. Zapunidy, O. D. Paraschuk*, Conjugated Polymer Photoluminescence Quenching by Ground-State Charge-Transfer Complex - Moscow: International conference on Laser Applications in Life Sciences, 11-14 June 2007, Technical Digest. - TuL05.
60. *O. Paraschuk, S. Zapunidy*, Efficient quenching of conjugated polymer photoluminescence by ground-state charge-transfer complex - Moscow: Photonics and Laser Symposium (PALS-2007), 14-17 June 2007, Book of Abstracts. - p. 83.
61. *S. A. Zapunidi, V. V. Bruevich, E. V. Martynova, V. V. Bashilov, V. I. Sokolov, Y. N. Novikov, I. A. Gvozdikova, D. Y. Paraschuk*, Metallocomplexes of Fullerenes for Plastic Solar Cells - Nurnberg, Germany: European Congress on Advanced Materials and Processes, EUROMAT 2007, 10-13 September 2007.
62. *D. S. Martyanov, S. A. Zapunidy, E. M. Nechvolodova, D. Y. Paraschuk*, Conjugated Polymer Charge-Transfer Complexes and their Composites with Fullerene as a way to NIR Photosensitivity - Moscow: The International

- Conference "Molecular and Nanoscale Systems for Energy Conversion", October 1-3 2007, Abstracts and Programme. - p. 35.
63. S. A. Zapunidy, O. D. Paraschuk, Efficient Energy Transfer between a Conjugated Polymer and its Ground-State Charge-Transfer Complex - Moscow: The International Conference "Molecular and Nanoscale Systems for Energy Conversion", October 1-3 2007, Abstracts and Programme. - p. 36.
  64. S. A. Zapunidy, D. S. Martyanov, E. M. Nechvolodova, M. S. Tsikalova, Y. N. Novikov, D. Y. Paraschuk, Approaches to low-bandgap polymer solar cells: using polymer charge-transfer complexes and fullerene metallocomplexes - Moscow: The International Conference "Molecular and Nanoscale Systems for Energy Conversion", October 1-3 2007, Proceedings. - p. 107.
  65. S. Zapunidi, O. Paraschuk, Energy transfer in organic system of conjugated polymer and its ground state charge transfer complex - Planneralp, Donnersbach Austria: Winterschool on Organic Electronics: The Role of Interfaces, 26-31 Jan 2008, The Book of Abstracts. - p. 60.
  66. S. A. Zapunidi, V. A. Dyakov, M. V. Tsikalova, S. M. Peregudova, I. A. Gvozdikova, Y. N. Novikov, D. Y. Paraschuk, Possibilities of exohedral metallocomplexes of fullerenes for polymer solar cells - Bad Gastein, Austria: The 20th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion (QUANTSOL 2008), March 2-7 2008, Proceedings. - [http://www.esqsec.unibe.ch/pub\\_405.pdf](http://www.esqsec.unibe.ch/pub_405.pdf).
  67. I. V. Golovnin, A. E. Ozimova, S. A. Zapunidi, E. M. Nechvolodova, D. Y. Paraschuk, Drastic enhancement in photooxidation stability of MEH-PPV in blends with organic acceptors - Rudolstadt, Germany: 3rd International Symposium Technologies for Polymer Electronics (TPE 08), 20-22 May 2008, Proceedings TPE 08. - p. 37.
  68. S. A. Zapunidi, A. A. Gromchenko, V. V. Bruevich, V. A. Dyakov, M. V. Tsikalova, S. M. Peregudova, I. A. Gvozdikova, Y. N. Novikov, D. Y. Paraschuk, Exohedral metallocomplexes of fullerenes for plastic solar cells: possibilities of increasing photocurrent and photovoltage - Rudolstadt, Germany: 3rd International Symposium Technologies for Polymer Electronics (TPE 08), 20-22 May 2008, Proceedings TPE 08. - p. 164.
  69. S. A. Zapunidi, Y. V. Krylova, D. S. Martyanov, I. V. Golovnin, A. E. Ozimova, D. Y. Paraschuk, I. A. Gvozdikova, Photophysics in ground-state charge-transfer complexes of MEH-PPV - Graz, Austria: The 8th International Symposium on Functional pi-electron Systems, 21-25 July 2008, Abstract Book. - p. 106.
  70. I. V. Golovnin, A. A. Bakulin, S. A. Zapunidy, E. M. Nechvolodova, D. Y. Paraschuk Dramatic enhancement of photo-oxidation stability of a conjugated polymer in blends with organic acceptor // *Appl. Phys. Lett.* - 2008. - vol. 92, no. 24. - p. 243311.
  71. С. А. Запуниди, Д. Ю. Паращук Тушение фотолюминесценции через резонансный перенос энергии в смеси сопряжённого полимера с

- низкомолекулярным акцептором // *ЖЭТФ*. - 2008. - т. 134, № 6(12). - с. 1257.
72. *S. A. Zapunidy, D. S. Martyanov, E. M. Nechvolodova, M. V. Tsikalova, Y. N. Novikov, D. Y. Paraschuk* Approaches to low-bandgap polymer solar cells: using polymer charge-transfer complexes and fullerene metallocomplexes // *J. Pure and Appl. Chem.* - 2008. - vol. 80, no. 10. - p. 2151.
  73. *S. A. Zapunidi, Y. V. Krylova, D. Y. Paraschuk* Analytical model for photoluminescence quenching via Forster resonant energy transfer in a conjugated polymer doped by energy acceptors // *Phys. Rev. B.* - 2009. - vol. 79, no. 20. - p. 205208.
  74. *A. A. Bakulin, S. A. Zapunidy, M. S. Pshenichnikov, P. H. M. v. Loosdrecht, D. Y. Paraschuk* Efficient two-step photogeneration of long-lived charges in ground-state charge-transfer complexes of conjugated polymer doped with fullerene // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2009. - vol. 11. - p. 7324.
  75. *P. N. Prasad, J. Williams*, Introduction to Nonlinear Effects in Molecules and Polymers - New York: John Wiley, 1991.
  76. *Ч. Коулсон*, Валентность - Москва: Мир, 1965.
  77. *М. О. Осотов*, Температурные зависимости спектров поглощения и комбинационного рассеяния композитов сопряженного полимера с низкомолекулярным акцептором - Дипломная работа: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007.
  78. *J. Cornil, D. Beljonne, Z. Shuia, T. W. Hagler, I. Campbell, D. D. C. Bradley, J. L. Bredas, C. W. Spangler, K. Mullen* Vibronic structure in the optical absorption spectra of phenylene vinylene oligomers: a joint experimental and theoretical study // *Chem. Phys. Lett.* - 1995. - vol. 247, no. 4-6. - p. 425.
  79. *D. Beljonne, J. Cornil, R. H. Friend, R. A. J. Janssen, J. L. Bredas* Influence of Chain Length and Derivatization on the Lowest Singlet and Triplet States and Intersystem Crossing in Oligothiophenes // *J. Am. Chem. Soc.* - 1996. - vol. 118, no. 27. - p. 6453.
  80. *R. Chang, J. H. Hsu, W. S. Fann, K. K. Liang, C. H. Chang, M. Hayashi, J. Yu, S. H. Lin, E. C. Chang, K. R. Chuang, S. A. Chen* Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution. // *Chem. Phys. Lett.* - 2000. - vol. 317, no. 1-2. - p. 142.
  81. *Y. Furukawa* Electronic Absorption and Vibrational Spectroscopies of Conjugated Conducting Polymers // *J. Phys. Chem.* - 1996. - vol. 100, no. 39. - p. 15644.
  82. *Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang, A. J. Heeger* Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub> // *Chem. Commun.* - 1977. - p. 578.
  83. *J. L. Bredas, G. B. Street* Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers // *Acc. Chem. Res.* - 1985. - vol. 18, no. 10. - p. 309.
  84. *B. J. Schwartz* Conjugated Polymers as Molecular Materials: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions // *Annu. Rev. Phys. Chem.* - 2003. - vol. 54, no. 1. - p. 141.

85. *I. G. Scheblykin, A. Yartsev, T. Pullerits, V. Gulbinas, V. Sundstrom* Excited State and Charge Photogeneration Dynamics in Conjugated Polymers // *J. Phys. Chem. B.* - 2007. - vol. 111, no. 23. - p. 6303.
86. *Д. Лакович*, Основы флуоресцентной спектроскопии - Москва: Мир, 1986.
87. *M. D. McGehee, A. J. Heeger* Semiconducting (Conjugated) Polymers as Materials for Solid-State Lasers // *Adv. Mater.* - 2000. - vol. 12, no. 22. - p. 1655.
88. *G. Kranzelbinder, E. Toussaere, J. Zyss, A. Pogantsch, E. W. J. List, H. Tillmann, H. H. Horhold* Optically written solid-state lasers with broadly tunable mode emission based on improved poly (2,5-dialkoxy-phenylene-vinylene) // *Appl. Phys. Lett.* - 2002. - vol. 80, no. 5. - p. 716.
89. *C. Y. Yang, F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, A. J. Heeger, Y. Cao* Microstructure of Thin Films of Photoluminescent Semiconducting Polymers // *Polymer.* - 1998. - vol. 39, no. 11. - p. 2299.
90. *U. Jeng, C.-H. Hsu, H.-S. Sheu, H.-Y. Lee, A. R. Inigo, H. C. Chiu, W. S. Fann, S. H. Chen, A. C. Su, T.-L. Lin, K. Y. Peng, S. A. Chen* Morphology and Charge Transport in Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) Films // *Macromolecules.* - 2005. - vol. 38, no. 15. - p. 6566.
91. *Д. Ю. Паращук*, Итоговый технический отчет по проекту МНТЦ 2666Р: Солнечные фотоэлементы на основе сопряженных полимеров, Международный лазерный центр Московского государственного университета, 2006.
92. *S. A. Arnautov, E. M. Nechvolodova, A. A. Bakulin, S. G. Elizarov, A. N. Khodarev, D. S. Martyanov, D. Y. Paraschuk* Properties of МЕН-PPV films prepared by slow solvent evaporation // *Synth. Met.* - 2004. - vol. 147, no. 1-3. - p. 287.
93. *M. Tammer, A. P. Monkman* Measurement of the anisotropic refractive indices of spin cast thin poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylenevinylene) (МЕН-PPV) films // *Adv. Mater.* - 2002. - vol. 14, no. 3. - p. 210.
94. *G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger* Polymer Photovoltaic Cells - Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions // *Science.* - 1995. - vol. 270, no. 5243. - p. 1789.
95. *H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley* C60: Buckminsterfullerene // *Nature.* - 1985. - vol. 318, no. 6042. - p. 162.
96. *V. D. Mihailetchi, H. X. Xie, B. De Boer, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom* Charge Transport and Photocurrent Generation in Poly (3-Hexylthiophene): Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells // *Adv. Funct. Mater.* - 2006. - vol. 16, no. 5. - p. 699.
97. *V. D. Mihailetchi, J. K. J. Van Duren, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, J. M. Kroon, M. T. Rispens, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk* Electron Transport in a Methanofullerene // *Adv. Funct. Mater.* - 2003. - vol. 13, no. 1. - p. 43.
98. *E. Von Hauff, J. Parisi, V. Dyakonov* Investigations of the Effects of Tempering and Composition Dependence on Charge Carrier Field Effect

- Mobilities in Polymer and Fullerene Films and Blends // *J. Appl. Phys.* - 2006. - vol. 100, no. 4. - p. 043702.
99. *F. B. Kooistra, V. D. Mihailetschi, L. M. Popescu, D. Kronholm, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen* New C-84 Derivative and Its Application in a Bulk Heterojunction Solar Cell // *Chem. Mater.* - 2006. - vol. 18, no. 13. - p. 3068.
  100. Данные по поглощению металлокомплексов фуллеренов в растворе, не опубликовано (2007).
  101. *К. Хлопкин*, Спектроскопия фотоиндуцированного поглощения смесей сопряжённого полимера и металлокомплексов фуллеренов - Дипломная работа: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2008.
  102. *P. J. Melz* Photogeneration in Trinitrofluorenone-Poly(N-Vinylcarbazole) // *J. Chem. Phys.* - 1972. - vol. 57, no. 4. - p. 1694.
  103. *A. A. Bakulin, A. N. Khodarev, D. S. Martyanov, S. G. Elizarov, I. V. Golovnin, D. Y. Paraschuk, S. A. Arnautov, E. M. Nechvolodova* Charge Transfer Complexes of a Conjugated Polymer // *Dokl. Chem.* - 2004. - vol. 398, no. 4-6. - p. 204.
  104. *A. A. Bakulin, S. G. Elizarov, A. N. Khodarev, D. S. Martyanov, I. V. Golovnin, D. Y. Paraschuk, M. M. Triebel, I. V. Tolstov, E. L. Frankevich, S. A. Arnautov, E. M. Nechvolodova* Weak charge-transfer complexes based on conjugated polymers for plastic solar cells // *Synth. Met.* - 2004. - vol. 147, no. 1-3. - p. 221.
  105. *R. S. Mulliken* Molecular Compounds and their Spectra. II // *J. Am. Chem. Soc.* - 1952. - vol. 74. - p. 811.
  106. *J. J. Benson-Smith, L. Goris, K. Vandewal, K. Haenen, J. V. Manca, D. Vanderzande, D. D. C. Bradley, J. Nelson* Formation of a Ground-State Charge-Transfer Complex in Polyfluorene/[6,6]-Phenyl-C-61 Butyric Acid Methyl Ester (Pcbm) Blend Films and Its Role in the Function of Polymer/Pcbm Solar Cells // *Adv. Funct. Mater.* - 2007. - vol. 17, no. 3. - p. 451.
  107. *D. Veldman, O. Ipek, S. C. J. Meskers, J. Sweelssen, M. M. Koetse, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, S. S. Van Bavel, J. Loos, R. A. J. Janssen* Compositional and Electric Field Dependence of the Dissociation of Charge Transfer Excitons in Alternating Polyfluorene Copolymer/Fullerene Blends // *J. Am. Chem. Soc.* - 2008. - vol. 130, no. 24. - p. 7721.
  108. *J. R. Lakowicz*, Principles of fluorescence spectroscopy - New York: Kluwer Academic/Plenum, 1999.
  109. *B. P. Lyons, K. S. Wong, A. P. Monkman* Study of the energy transfer processes in polyfluorene doped with tetraphenyl porphyrin // *J. Chem. Phys.* - 2003. - vol. 118, no. 10. - p. 4707.
  110. *S. Westenhoff, C. Daniel, R. H. Friend, C. Silva, V. Sundstrom, A. Yartsev* Exciton Migration in a Polythiophene: Probing the Spatial and Energy Domain by Line-Dipole Forster-Type Energy Transfer // *J. Chem. Phys.* - 2005. - vol. 122, no. 9. - p. 094903.

111. *M. M. L. Grage, P. W. Wood, A. Ruseckas, T. Pullerits, W. Mitchell, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, V. Sundstrom* Conformational Disorder and Energy Migration in MeH-Ppv With Partially Broken Conjugation // *J. Chem. Phys.* - 2003. - vol. 118, no. 16. - p. 7644.
112. *K. Brunner, A. Tortschanoff, C. Warmuth, H. Bassler, H. F. Kauffmann* Site Torsional Motion and Dispersive Excitation Hopping Transfer in pi-Conjugated Polymers // *J. Phys. Chem. B.* - 2000. - vol. 104, no. 16. - p. 3781.
113. *S. J. Jang, M. D. Newton, R. J. Silbey* Multichromophoric Forster Resonance Energy Transfer // *Phys. Rev. Lett.* - 2004. - vol. 92, no. 21. - p. 218301.
114. *K. M. Gaab, C. J. Bardeen* Wavelength and Temperature Dependence of the Femtosecond Pump-Probe Anisotropies in the Conjugated Polymer MeH-Ppv: Implications for Energy-Transfer Dynamics // *J. Phys. Chem. B.* - 2004. - vol. 108, no. 15. - p. 4619.
115. *T. Q. Nguyen, J. J. Wu, V. Doan, B. J. Schwartz, S. H. Tolbert* Control of Energy Transfer in Oriented Conjugated Polymer- Mesoporous Silica Composites // *Science.* - 2000. - vol. 288, no. 5466. - p. 652.
116. *D. Beljonne, G. Pourtois, C. Silva, E. Hennebicq, M. Herz L., H. Friend R., D. Scholes G., S. Setayesh, K. Mullen, L. Bredas J.* Interchain vs. intrachain energy transfer in acceptor-capped conjugated polymers // *P. Natl. Acad. Sci. USA.* - 2002. - vol. 99, no. 17. - p. 10982.
117. *A. Ruseckas, M. Theander, M. R. Andersson, M. Svensson, M. Prato, O. Inganas, V. Sundstrom* Ultrafast photogeneration of inter-chain charge pairs in polythiophene films // *Chem. Phys. Lett.* - 2000. - vol. 322, no. 1-2. - p. 136.
118. *A. Ruseckas, E. B. Namdas, M. Theander, M. Svensson, A. Yartsev, D. Zigmantas, M. R. Andersson, O. Inganas, V. Sundstrom* Luminescence quenching by inter-chain aggregates in substituted polythiophenes // *J. Photoch. Photobio. A.* - 2001. - vol. 144, no. 1. - p. 3.
119. *T. Q. Nguyen, I. B. Martini, J. Liu, B. J. Schwartz* Controlling Interchain Interactions in Conjugated Polymers: the Effects of Chain Morphology on Exciton-Exciton Annihilation and Aggregation in MEH-PPV Films // *J. Phys. Chem. B.* - 2000. - vol. 104, no. 2. - p. 237.
120. *I. B. Martini, A. D. Smith, B. J. Schwartz* Exciton-exciton annihilation and the production of interchain species in conjugated polymer films: comparing the ultrafast stimulated emission and photoluminescence dynamics of MEH-PPV. // *Phys. Rev. B.* - 2004. - vol. 69, no. 3. - p. 35204.
121. *Y. Zaushitsyn, K. G. Jespersen, L. Valkunas, V. Sundstrom, A. Yartsev* Ultrafast dynamics of singlet-singlet and singlet-triplet exciton annihilation in poly(3-2-methoxy-5-octylphenyl)thiophene films // *Phys. Rev. B.* - 2007. - vol. 75, no. 19. - p. 195201.
122. *S. R. Scully, P. B. Armstrong, C. Edder, J. M. J. Frechet, M. D. Mcgehee* Long-Range Resonant Energy Transfer for Enhanced Exciton Harvesting for Organic Solar Cells // *Adv. Mater.* - 2007. - vol. 19, no. 19. - p. 2961.

123. *M. T. Lloyd, Y. F. Lim, G. G. Malliaras* Two-step exciton dissociation in poly(3-hexylthiophene)/fullerene heterojunctions // *Appl. Phys. Lett.* - 2008. - vol. 92, no. 14. - p. 143308.
124. *D. D. C. Bradley, R. H. Friend* Light-induced luminescence quenching in precursor-route poly( p-phenylene vinylene) // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 1989. - vol. 1. - p. 3671.
125. *D. P. Zoran* Electric field induced fluorescence quenching and photocarrier generation in x-metal-free phthalocyanine // *J. Chem. Phys.* - 1982. - vol. 76, no. 5. - p. 2714.
126. *M. Deussen, M. Scheidler, H. Bassler* Electric field-induced photoluminescence quenching in thin-film light-emitting diodes based on poly(phenyl-p-phenylene vinylene) // *Synth. Met.* - 1995. - vol. 73, no. 2. - p. 123.
127. *M. Deussen, P. Haring Bolivar, G. Wegmann, H. Kurz, H. Bassler* Electric field-induced photoluminescence quenching in molecularly doped polymer light-emitting diodes // *Chem. Phys.* - 1996. - vol. 207, no. 1. - p. 147.
128. *V. Gulbinas, Y. Zaushitsyn, V. Sundstrem, D. Hertel, H. Bassler, A. Yartsev* Dynamics of the Electric Field-Assisted Charge Carrier Photogeneration in Ladder-Type Poly(Para-Phenylene) at a Low Excitation Intensity // *Phys. Rev. Lett.* - 2002. - vol. 89, no. 10. - p. 107401.
129. *H. D. Burrows, J. S. de Melo, C. Serpa, L. G. Arnaut, M. D. Miguel, A. P. Monkman, I. Hamblett, S. Navaratnam* Triplet state dynamics on isolated conjugated polymer chains // *Chem. Phys.* - 2002. - vol. 285, no. 1. - p. 3.
130. *V. I. Arkhipov, H. Bassler* Exciton dissociation and charge photogeneration in pristine and doped conjugated polymers. // *Phys. Status Solidi A.* - 2004. - vol. 201, no. 6. - p. 1152.
131. *J. Klafter, A. Blumen* Models for dynamically controlled relaxation // *Chem. Phys. Lett.* - 1985. - vol. 119, no. 5. - p. 377.
132. *U. Lemmer, A. Ochse, M. Deussen, R. F. Mahrt, E. O. Gobel, H. Bassler, P. Haring Bolivar, G. Wegmann, H. Kurz* Energy transfer in molecularly doped conjugated polymers // *Synth. Met.* - 1996. - vol. 78, no. 3. - p. 289.
133. *S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen* 2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells // *Appl. Phys. Lett.* - 2001. - vol. 78, no. 6. - p. 841.
134. *V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, H. Bassler* Quenching of excitons in doped disordered organic semiconductors // *Phys. Rev. B.* - 2004. - vol. 70, no. 20. - p. 205205.
135. *Y. X. Liu, M. A. Summers, S. R. Scully, M. D. McGehee* Resonance Energy Transfer From Organic Chromophores to Fullerene Molecules // *J. Appl. Phys.* - 2006. - vol. 99, no. 9. - p. 093521.
136. *A. И. Бурштейн* Концентрационное тушение некогерентных возбуждений в растворах // *УФН.* - 1984. - т. 143, № 4. - с. 553.

137. *T. A. Кулаков*, Спектроскопия фотоиндуцированного поглощения и электропоглощения высокоупорядоченного полиацетилена - Кандидатская диссертация: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1997.
138. *Д. Ю. Паращук*, Высокочувствительная нелинейная спектроскопия классических полупроводников и нанополиацетилена - Докторская диссертация: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005.
139. *S. Westenhoff, W. J. D. Beenken, A. Yartsev, N. C. Greenham* Conformational disorder of conjugated polymers // *J. Chem. Phys.* - 2006. - vol. 125, no. 15. - p. 154903.
140. *W. J. D. Beenken, T. Pullerits* Excitonic Coupling in Polythiophenes: Comparison of Different Calculation Methods // *J. Chem. Phys.* - 2004. - vol. 120, no. 5. - p. 2490.
141. *H. Wiesenhofer, D. Beljonne, G. D. Schales, E. Hennebicq, J. L. Brédas, E. Zojer* Limitations of the fürster description of singlet exciton migration: The illustrative example of energy transfer to ketonic defects in ladder-type poly(para-phenylenes) // *Adv. Funct. Mater.* - 2005. - vol. 15, no. 1. - p. 155.
142. *Y. H. Ahn, D. S. Kim, J. Y. Park, Y. W. Park, C. H. Lee, D. H. Hwang, T. Zyung* Ultrafast Photoluminescence of a Highly Luminescent Ppv Derivative // *Synth. Met.* - 1999. - vol. 101, no. 1-3. - p. 242.
143. *D. L. Dexter* A Theory of Sensitized Luminescence in Solids // *J. Chem. Phys.* - 1953. - vol. 21, no. 5. - p. 836.
144. *O. D. Parashchuk, A. Y. Sosorev, V. V. Bruevich, D. Y. Paraschuk*, Association function of conjugated polymer charge-transfer complex, submitted to *Macromolecules* (2009).
145. *D. Levy, B. R. Arnold* Influence of Localized Excited States on the Transition Moment Directions of Charge Transfer Complex Absorptions // *J. Phys. Chem. A.* - 2005. - vol. 109, no. 10. - p. 2113.
146. *Д. Ю. Паращук, О. Д. Паращук, С. Н. Поляков, В. В. Волков, Э. Левин*, Данные по рентген-структурному анализу плёнок смеси МЭГ-ПФВ/ТНФ, не опубликовано (2008).
147. *J. E. Kuder, J. M. Pochan, S. R. Turner, D. F. Hinman* Fluorenone Derivatives as Electron-Transport Materials - Relationship of Electron-Affinity and Electrochemistry With Photo-Electric Behavior // *J. Electrochem. Soc.* - 1978. - vol. 125, no. 11. - p. 1750.
148. *T. Yamamoto, Y. Muramatsu, B.-L. Lee, H. Kokubo, S. Sasaki, M. Hasegawa, T. Yagi, K. Kubota* Preparation of New Main-Chain Type Polyanthraquinones. Chemical Reactivity, Packing Structure, Piezochromism, Conductivity, and Liquid Crystalline and Photonic Properties of the Polymers // *Chem. Mater.* - 2003. - vol. 15, no. 23. - p. 4384.
149. *D. Dubois, G. Moninot, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish* Electroreduction of Buckminsterfullerene, C<sub>60</sub>, in aprotic solvents. Solvent, supporting electrolyte, and temperature effects // *J. Phys. Chem.* - 1992. - vol. 96, no. 17. - p. 7137.

150. C. A. Reed, R. D. Bolskar Discrete Fulleride Anions and Fullerenium Cations // *Chem. Rev.* - 2000. - vol. 100, no. 3. - p. 1075.
151. S. M. Peregudova, L. I. Denisovich, E. V. Martynova, M. V. Tsikalova, Y. N. Novikov Electrochemical Oxidation and Reduction of Osmium and Iridium Complexes With Fullerene C-60 // *Russ. J. Electrochem.* - 2008. - vol. 44, no. 2. - p. 249.
152. Частное сообщение Y. N. Novikov (2008).
153. S. G. Elizarov, A. E. Ozimova, D. Y. Paraschuk, S. A. Arnautov, E. M. Nechvolodova Laser Light Scattering as a Probe of Phase Separation in Donor-Acceptor Conjugated Polymer Films // *Proc. SPIE.* - 2006. - 6257. - 293.

В заключение я выражаю искреннюю благодарность преподавателям и сотрудникам кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета МГУ и международного лазерного центра МГУ за благоприятную и дружескую атмосферу, которая окружала меня во время выполнения работы.

Хочу отдельно поблагодарить моего научного руководителя Дмитрия Юрьевича Парашука за интересные задачи, поставленные передо мной, и за неоценимую помощь на всех этапах работы; Ю.В. Крылову и Н.А. Хлопкина, вместе с которыми выполнена существенная часть экспериментальной работы; Е.М. Нечволодову за предоставленные образцы; О.Д. Парашук за обучение технологии изготовления образцов; В.В. Бруевича за постоянную критику и неоценимую помощь в освоении компьютерных приложений; А.А. Бакулина за внимательное обучение работе за экспериментальной установкой; В.А. Дьякова за поддержание работы химической комнаты и весь коллектив лаборатории фотофизики органических наноматериалов за отзывчивость и участие, проявленное к моим научным изысканиям.