

На правах рукописи

Запуниди Сергей Александрович

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

Специальность 01.04.21 – лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2009

Работа выполнена на кафедре общей физики и волновых процессов физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук

Паращук Дмитрий Юрьевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор

Витухновский Алексей Григорьевич,

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва;

доктор физико-математических наук

Разживин Андрей Павлович,

НИИ физико-химической биологии имени

А.Н. Белозерского МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук "Институт спектроскопии РАН"

Защита диссертации состоится «___» _____ 20___ г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.31 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ, дом 1, стр. 62, корпус нелинейной оптики, аудитория имени С.А. Ахманова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «___» _____ 20___ г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.001.31,

кандидат физико-математических наук, доцент

Т.М. Ильинова

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Полупроводниковые (сопряжённые) полимеры (ПП) – перспективный класс веществ, сочетающих в себе свойства полупроводников и полимеров. Простота изготовления устройств на основе ПП делает их привлекательными для создания новых поколений светодиодов, транзисторов, фотоэлементов. В частности, в 1998 году в плёнке ПП была продемонстрирована лазерная генерация. Уникальные свойства ПП позволяют им служить перспективной основой для изготовления солнечных фотоэлементов большой площади. Оптическое возбуждение ПП приводит к образованию экситонов с энергией связи порядка 0,3 эВ, для разделения которых на носители заряда к ПП добавляют электронный акцептор. Полимер в этом случае играет роль электронного донора. На данный момент максимальная эффективность фотоэлектрического преобразования энергии солнечного света (6%) достигнута в фотоэлементах на основе донорно-акцепторных композиций ПП и производных фуллеренов. Основными ограничениями для повышения эффективности являются недостаточно широкая полоса поглощения света, ограниченная шириной оптической щели ПП (обычно ~2 эВ), и низкое напряжение холостого хода, определяемое, в частности, электронным сродством акцептора.

Недавно были обнаружены межмолекулярные комплексы с переносом заряда (КПЗ), образующиеся между ПП и некоторыми низкомолекулярными акцепторами в основном состоянии. КПЗ обладает полосой поглощения в красной и ИК областях спектра, что позволяет расширить диапазон fotocувствительности донорно-акцепторной смеси в область оптической щели ПП. Однако для межмолекулярных КПЗ типична быстрая геминальная рекомбинация зарядов, приводящая к низкой эффективности генерации долгоживущих разделённых зарядов. Исследование трёхкомпонентных смесей из ПП, комплексообразующего акцептора, и фуллерена может дать возможность объединения высокой эффективности генерации разделённых зарядов и расширенного спектра поглощения.

Растворимое производное фуллерена (РСВМ) является одним из самых удачных акцепторов в органических солнечных фотоэлементах на основе ПП. Однако показано, что относительно высокое электронное сродство РСВМ ограничивает напряжение холостого хода. Для существенного снижения электронного сродства фуллеренов можно использовать их соединения с металлами. Например, в металлокомплексах фуллеренов (МКФ) происходит смещение электронной плотности с металла на фуллерен, что уменьшает его электронное сродство на величину ~0,4 эВ и в результате может увеличить напряжение холостого хода солнечного фотоэлемента. МКФ являются относительно новым классом веществ – фотофизические свойства МКФ и их смесей с ПП ранее не изучались. Для оценки перспективности МКФ и их потенциала для органических солнечных фотоэлементов необходимо провести спектроскопические исследования донорно-акцепторных композиций ПП и МКФ.

Недавние исследования донорно-акцепторных смесей на основе ПП показывают, что процесс разделения зарядов, т.е. формирования пар электрон/дырка из экситонов, может протекать двумя основными способами: через фотоиндуцированный перенос электрона с ПП на акцептор и через резонансный

перенос энергии с ПП на акцептор с последующим переносом дырки с акцептора на ПП. В смесях ПП с МКФ и в смесях с образованием КПЗ резонансный перенос энергии может играть основную роль в разделении зарядов за счёт высокого поглощения акцептора и КПЗ, соответственно, в области оптической щели ПП. Простым методом идентификации механизма разделения зарядов может служить анализ стационарного тушения фотolumинесценции (ФЛ) в рамках некоторой модели. Однако корректных моделей стационарного тушения ФЛ через резонансный перенос энергии, учитывающих специфику ПП, не разработано. Создание такой модели позволит не только идентифицировать механизм тушения ФЛ, но и глубже понять влияние резонансного переноса энергии на процессы генерации фототока в органических солнечных фотоэлементах.

Исследование донорно-акцепторных смесей на основе ПП методом спектроскопии ФЛ нацелено на получение ценной информации о механизме разделения зарядов. Спектроскопия фотоиндуцированного поглощения (ФИП) при лазерном возбуждении в полосах поглощения донора (ПП) и акцептора позволит оценить эффективность генерации разделённых зарядов по интенсивности характерных полос ФИП ПП, связанных с разделёнными зарядами.

Цели диссертационной работы

- Определить доминирующие процессы тушения фотolumинесценции 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.

Защищаемые положения

- Механизм резонансного переноса энергии может описать экспериментальные данные по тушению фотolumинесценции в плёнках смесей полупроводникового полимера из класса полипарафениленвиниленов и низкомолекулярного акцептора (тринитрофлуоренена, металлокомплекса фуллерена) в рамках двухпараметрической аналитической модели.
- Резонансный перенос энергии между сопряжёнными сегментами полупроводникового полимера в плёнках однородных смесей с энергетическим акцептором приводит к уменьшению интенсивности фотolumинесценции полимера не более чем на фактор $e^2/3$ (≈ 2.5 раза).
- В трёхкомпонентной смеси полупроводникового полимера и двух электронных акцепторов возможен перенос фотовозбуждённого электрона с одного акцептора на другой при условии согласования их электронного средства.
- 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-фениленвинилен] (МЕГ-ПФВ) и акцепторов ТНФ и ДНАХ, а также металлокомплексов фуллеренов C₆₀.
- 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.

Практическая ценность

- Предложенная двухпараметрическая аналитическая модель стационарного тушения фотолюминесценции может быть применена для описания тушения фотолюминесценции различных смесей полупроводниковых полимеров и энергетических акцепторов. Анализ кривых тушения фотолюминесценции с помощью разработанной модели позволяет определить эффективный радиус Фёрстера для резонансного переноса энергии с сегмента полупроводникового полимера на энергетический акцептор.
- Экспериментально показана возможность фотогенерации разделённых зарядов в смесях полупроводникового полимера и металлокомплексов фуллерена при возбуждении как в полосу поглощения полимера, так и в полосу поглощения производного фуллерена.
- Экспериментально показано, что трёхкомпонентные смеси полупроводникового полимера и двух электронных акцепторов перспективны для применения в органических солнечных фотоэлементах, т. к. они могут сочетать высокое поглощение в красной области спектра и высокую эффективность генерации долгоживущих разделённых зарядов.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2006" (Москва, 2006), Научная молодежная школа в рамках международного оптического конгресса "Оптика XXI век", (Санкт-Петербург, 2006), Пятая Всероссийская научная молодежная школа «Возобновляемые источники энергии», (Москва, 2006), Девятнадцатый симпозиум по квантовому преобразованию солнечной энергии (Австрия, 2007), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2007" (Москва, 2007), Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике, (Минск, 2007), Международная конференция

по применению лазеров в науках о жизни (Москва, 2007), Симпозиум по фотонике и лазерам (Москва, 2007), Европейский конгресс по передовым материалам и процессам (Германия, 2007), Международная конференция по молекулярным и наноразмерным системам для преобразования энергии (Москва, 2007), Зимняя научная школа по органической электронике: роль интерфейсов (Австрия, 2008), Двадцатый симпозиум по квантовому преобразованию солнечной энергии (Австрия, 2008), Третий международный симпозиум: технологии для полимерной электроники (Германия, 2008), Восьмой международный симпозиум по функциональным пиелектронным системам (Австрия, 2008).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 23 работах, из них 5 статей в реферируемых журналах: Журнал экспериментальной и теоретической физики, Applied Physics Letters, Journal of Pure and Applied Chemistry, Physical Review B, Physical Chemistry Chemical Physics, а также 18 работ в сборниках трудов конференций. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации

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.

Личный вклад автора

Все изложенные в диссертации результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор осуществлял разработку методов измерений, постановку и проведение экспериментов, анализ результатов, разработку программы численного моделирования и построение моделей.

Содержание работы

Во введении дано краткое описание проблематики работы, обоснована актуальность темы, сформулированы основные цели, задачи, научная новизна работы и защищаемые положения, приведена аннотация содержания глав.

В первой главе представлены современные модельные описания оптических и электрофизических свойств ПП. Дан обзор и анализ основных экспериментальных фотофизических исследований ПП и их смесей с акцепторами. Описаны общепринятые интерпретации спектров ФЛ и ФИП ПП. Рассмотрены и проанализированы наиболее значимые модели тушения ФЛ ПП в смеси с акцептором. Представлены результаты экспериментальных исследований КПЗ между ПП и низкомолекулярными акцепторами тринитрофлуоренон (ТНФ) и динитроантрахинон (ДНАХ). Также представлена структура и спектры поглощения некоторых экзоэдральных МКФ, обоснована их перспективность для органических солнечных фотоэлементов. Рассмотрен механизм резонансного переноса энергии и сформулировано текущее представление о его роли в смесях на основе ПП.

Во второй главе предложена и обоснована модель стационарного тушения ФЛ при лазерном возбуждении в смеси ПП и энергетического акцептора с учётом резонансного переноса энергии между сопряжёнными сегментами полимера и с сопряжённого сегмента на акцептор. В модели полагается, что фёрстеровские радиусы переноса энергии не зависят от длины сопряжённого сегмента. Далее рассмотрены процессы, связанные с экситонами в ПП (поглощение лазерного возбуждения, ФЛ, безызлучательная релаксация, резонансный перенос энергии), и записано стационарное уравнение баланса состояний экситонов. Важной особенностью модели является приписывание экситону не только энергии, влияющей на доступные для переноса энергии сопряжённые сегменты, но и скорости тушения, зависящей от свойств и расположения акцепторов. Это позволяет исключить факторы механизма тушения ФЛ и морфологии смеси из уравнения баланса.

Получено решение уравнения баланса, содержащее функцию распределения экситонов по скоростям тушения для случайного положения экситона. Эта функция рассчитана для наиболее простого случая однородного распределения акцептора и механизма тушения через резонансный перенос энергии. При подстановке этой функции в решение уравнения баланса получена аналитическая зависимость нормированной интенсивности ФЛ донорно-акцепторной смеси от концентрации акцептора, содержащая два свободных параметра (B и C):

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

где $B^2 = \frac{r_i^6 4\pi n Q_d}{3r_{\min}^3} + 1$, $C = \frac{4\pi}{3} r_F^3 \sqrt{Q_d}$, q – концентрация энергетического акцептора.

Здесь r_i – фёрстеровский радиус переноса энергии между сопряжёнными сегментами ПП, а r_F – с сопряжённого сегмента на акцептор; n – концентрация сопряжённых сегментов полимера, Q_d – квантовый выход ФЛ ПП и r_{\min} – минимальное расстояние между сопряжёнными сегментами полимера, определяемое их характерным размером.

Получены простые асимптотики кривых тушения при предельных значениях параметров модели:

$$PL(q) \xrightarrow{q \rightarrow \infty} \frac{1}{3(Cq)^2} + o\left(\frac{1}{q^2}\right),$$

$$PL(q) \xrightarrow{B \rightarrow +1} 1 - Cq \left(\frac{\pi}{2} - \arctan(Cq) \right) + o(B - 1),$$

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

Примеры расчётных кривых тушения ФЛ и их асимптотик показаны на Рис. 1. Из асимптотических выражений получено максимальное уменьшение интенсивности ФЛ за счёт внутримономерного переноса энергии, составившее $e^2/3$ (~2.5 раз).

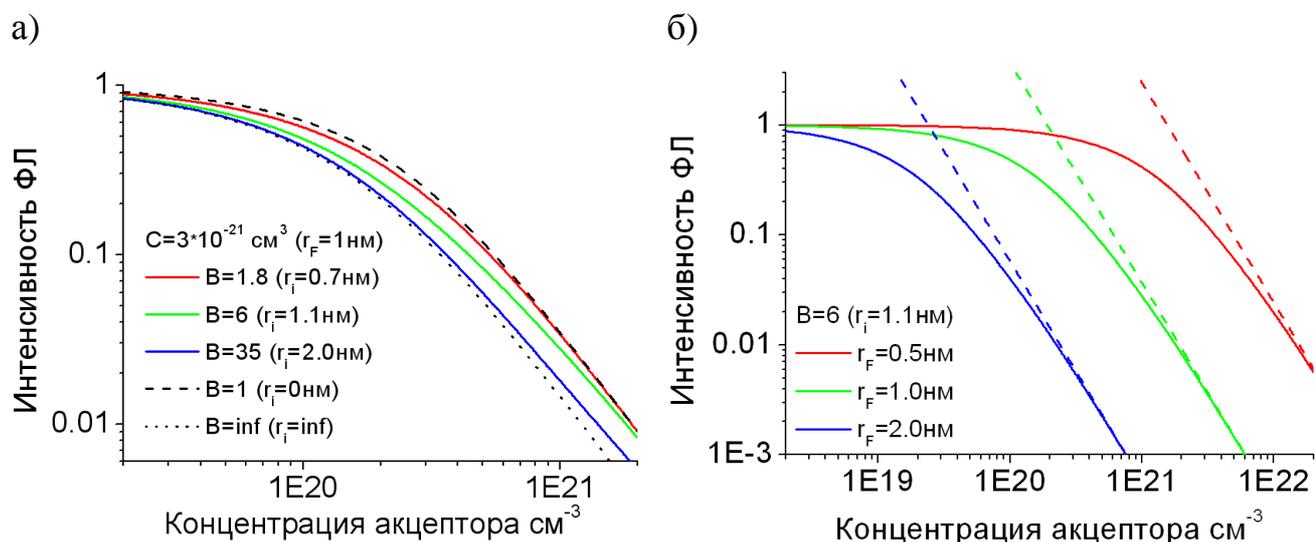


Рис. 1. Нормированные кривые тушения ФЛ для различных радиусов Фёрстера, где $n = 2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $Q_d = 0.5$, $r_{\min} = 0.6 \text{ нм}$. а) Кривые тушения ФЛ в зависимости от параметра B , связанного с радиусом переноса энергии между сопряжёнными сегментами полимера (r_i). Пунктиром отмечены асимптотики 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 при высоких концентрациях акцептора ($q \rightarrow \infty$).

Для проверки модели и справедливости использованных приближений написана программа численного моделирования методом Монте-Карло тушения ФЛ через резонансный перенос энергии на акцептор. Рассчитаны кривые тушения для различных параметров модели и проведена их модельная аппроксимация. Показано, что параметры аппроксимации соответствуют параметрам, заданным при моделировании.

Третья глава посвящена методике и технике эксперимента. Описана процедура приготовления образцов донорно-акцепторных композиций полупроводникового полимера МEG-ПФВ и различных акцепторов методами полива и центрифугирования. Представлена оригинальная методика измерения молярной экстинкции низкомолекулярных акцепторов в твёрдой фазе.

Приведены схемы различных модификаций спектрометра для измерений поглощения, ФЛ и ФИП плёнок донорно-акцепторных композиций. Схема спектрометра для измерения ФИП приведена на Рис. 2. Описана методика проведения эксперимента. Указаны характеристики экспериментального оборудования.

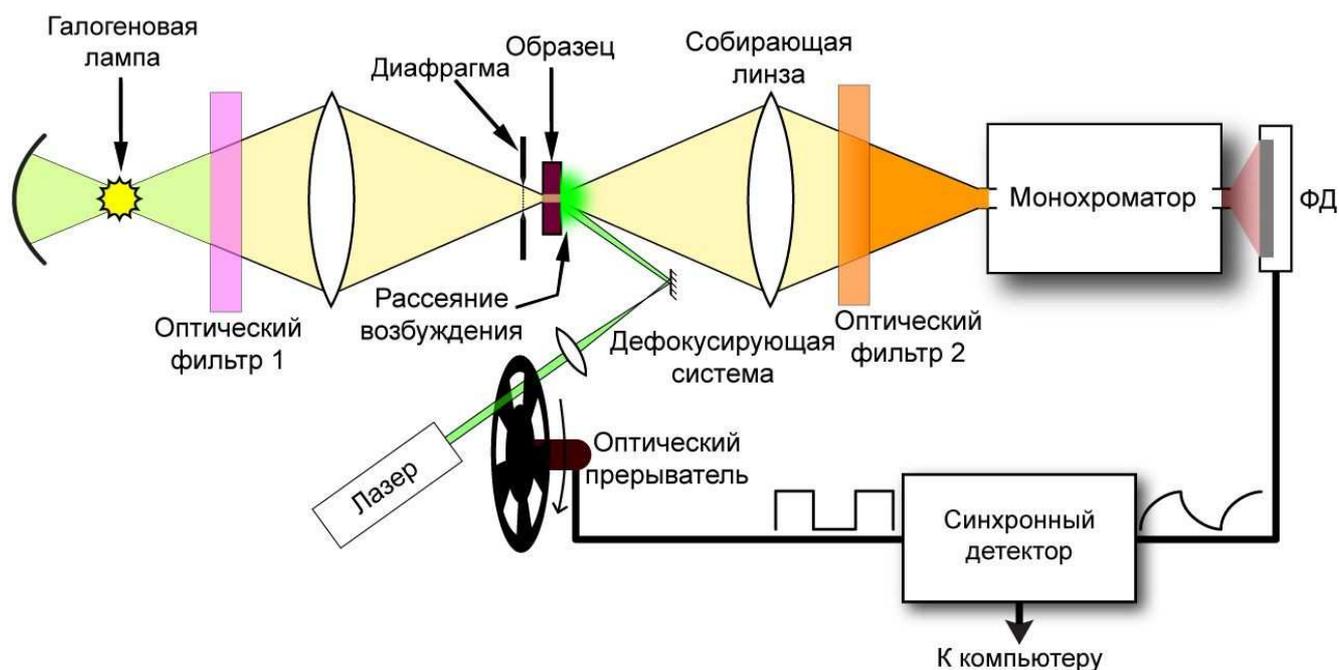


Рис. 2. Схема спектрометра для измерения ФИП, состоящего из: монохроматора МДР-4, фотоприёмников на основе InGaAs и Si (границы спектральной чувствительности 1000 и 2000 нм соответственно), синхронного детектора SR830, оптического прерывателя SR540, работавшего на частоте 75 Гц, лазеров с длинами волн 532 и 665 нм, галогеновой лампы мощностью 50 Вт.

Непрерывное лазерное излучение с длиной волны 532 или 665 нм проходило через оптический прерыватель и попадало после дефокусировки на образец (см. Рис. 2). С другой стороны образца на оптической оси системы располагался широкополосный источник излучения со сменными оптическими фильтрами, позволяющими регулировать интенсивность и спектральную полосу излучения. При измерении ФИП это излучение фокусировалось в ту же область плёнки, которая возбуждалась лазерным излучением с интенсивностью порядка 1 Вт/см^2 . Диафрагма рядом с образцом позволяла регулировать апертуру широкополосного пучка. Проходящее через образец широкополосное излучение или излучаемая образцом ФЛ проходили через второй оптический фильтр, отсекающий рассеянное на образце лазерное излучение, фокусировались в монохроматор и детектировались полупроводниковым фотоприёмником. Сканирование спектров осуществлялось в автоматическом режиме посредством специальной компьютерной программы. Для проведения измерений спектра ФИП при низких температурах образец помещался в прокачанной азотный криостат optCRYO198. Температура задавалась с помощью блока контроля температуры tSTAT335d.

В четвёртой главе представлены экспериментальные результаты по исследованию тушения ФЛ в донорно-акцепторных композициях с ПП МEG-ПФВ. В качестве акцепторов использовались ТНФ, ДНАХ и МКФ: $2\text{OsC}_{60}\text{PPh}_3$, $\text{IrC}_{60}\text{PPh}_3$ и $\text{IrC}_{60}\text{DIOP}$. Акцепторы ТНФ и ДНАХ не являются сами по себе энергетическими акцепторами, но они образуют КПЗ, поглощающий в спектральной области ФЛ полимера и служащий тушителем через механизм резонансного переноса энергии. В

качестве опорной смеси использовалась смесь МEG-ПФВ/PCBM. Использовались два метода приготовления: полив и центрифугирование, существенно различающиеся временем высыхания плёнки. Это позволяло оценить вклад кластеризации акцептора, происходящей при удалении растворителя. Лазерное возбуждение проводилось на длине волны 532 нм.

Представлены модельные аппроксимации кривых тушения ФЛ в рамках разработанной модели и анализ результатов аппроксимации. Были получены радиусы переноса энергии с ПП на энергетический акцептор для всех исследованных акцепторов. Радиус переноса энергии между сопряжёнными сегментами полимера был получен для смеси МEG-ПФВ/ТНФ (см. Рис. 3).

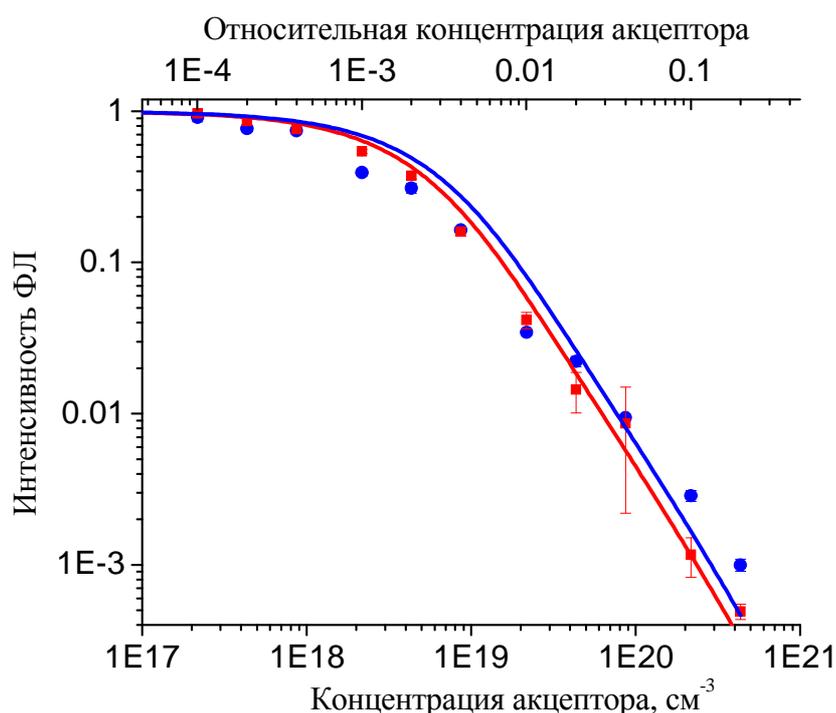


Рис. 3. Нормированная кривая тушения ФЛ в смеси МEG-ПФВ/ТНФ. Результаты измерений (точки) и аппроксимирующая модельная кривая (линия). Методы приготовления: полив (красные точки и кривая), центрифугирование (синие точки и кривая).

Для каждой исследованной смеси был произведён теоретический расчёт радиуса Фёрстера по формуле:

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

где $k^2 = 2/3$ – фактор взаимной ориентации моментов перехода люминофора и хромофора, N – число Авогадро, $f_s(\nu)$ – спектр ФЛ ПП, $\varepsilon_A(\nu)$ – спектр молярной экстинкции энергетического акцептора (КПЗ или МКФ), $n(\nu)$ – спектр показателя преломления среды и ν – частота, выраженная в волновых числах. Учитывалась анизотропия показателя преломления ПП.

Полученные экспериментально и теоретически радиусы Фёрстера для переноса энергии с сопряжённого сегмента ПП на энергетический акцептор представлены в Табл. 1.

Вещества в смеси	Радиусы Фёрстера, нм	
	Теоретические	Экспериментальные
МЕГ-ПФВ/ТНФ	3.5	3.4±0.1
МЕГ-ПФВ/ДНАХ	3.0	2.5±0.3
МЕГ-ПФВ/PCBM	2.0	3.3±0.2
МЕГ-ПФВ/IrC ₆₀ DIOP	2.7	3.5±0.6
МЕГ-ПФВ/IrC ₆₀ PPh ₃	2.7	4.9±2.4
МЕГ-ПФВ/2OsC ₆₀ PPh ₃	3.1	3.1±0.8

Табл. 1. Радиусы Фёрстера для резонансного переноса энергии с ПП на тушители. Теоретические рассчитаны по формуле (2), экспериментальные получены из аппроксимации экспериментальных данных разработанной моделью (формула (1)).

Поглощение акцептора в растворе и в плёнке может отличаться за счёт различного локального окружения. На примере PCBM проверена корректность использования спектров экстинкции акцептора в растворе при расчёте теоретического значения радиуса Фёрстера (см. (2)). Экспериментально измерен спектр экстинкции PCBM в плёнке полиметилметакрилата.

Далее обсуждаются возможные причины отличия оценок теоретических радиусов Фёрстера от полученных при аппроксимации (см. Табл. 1): зависимость квантового выхода ФЛ от метода приготовления, геометрический размер молекул, участвующих в переносе энергии, неточная оценка спектра молярной экстинкции КПЗ, оптическая анизотропия ПП и возможная корреляция дипольных моментов перехода сопряжённых сегментов ПП и энергетических акцепторов. Рассматривается возможное влияние фотоиндуцированного переноса электрона с ПП на акцептор на кривую тушения ФЛ. В результате сделан вывод, что тушение ФЛ в исследованных смесях ПП с МКФ и акцепторами, образующими КПЗ, можно описывать через механизм резонансного переноса энергии.

В пятой главе представлены результаты исследования двухкомпонентных смесей МЕГ-ПФВ с МКФ 2OsC₆₀PPh₃, OsC₇₀PPh₃, IrC₆₀DIOP и с метанофуллереном PCBM; а также трёхкомпонентных смесей МЕГ-ПФВ/ТНФ/C₆₀ и МЕГ-ПФВ/ДНАХ/C₆₀, методом спектроскопии ФИП, чувствительным к разделённым зарядам. Использовались длины волн лазерного возбуждения 532 и 665 нм. Плёнки смесей были приготовлены методом полива.

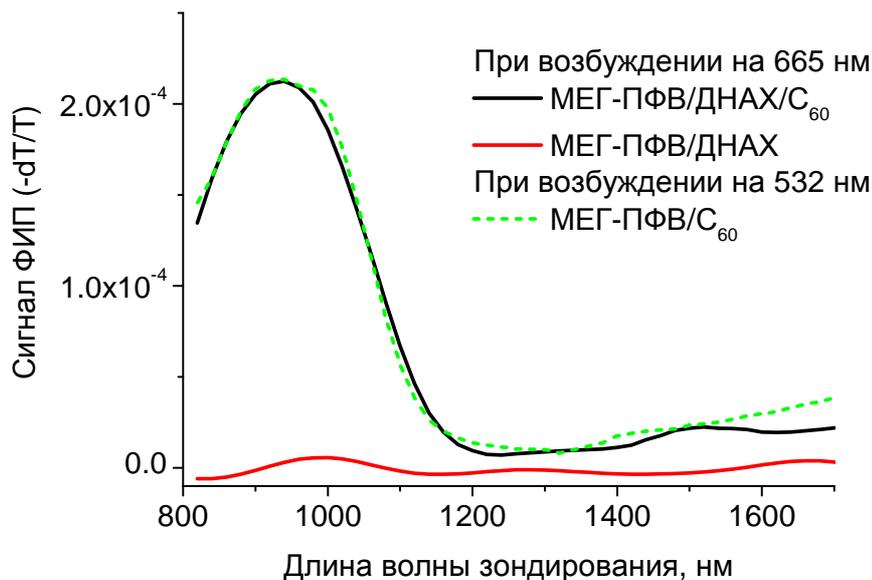


Рис. 4. Спектры ФИП для смесей МEG-ПФВ/ДНАХ/ C_{60} (молярные концентрации компонент 1:0.3:0.15) и МEG-ПФВ/ДНАХ (1:0.3) при лазерном возбуждении КПЗ на длине волны 665 нм. Для сравнения приведён спектр ФИП смеси МEG-ПФВ/ C_{60} (1:0.15) при фотовозбуждении на 532 нм, отнормированный на такой же поток поглощённых фотонов, как и в трёхкомпонентной смеси.

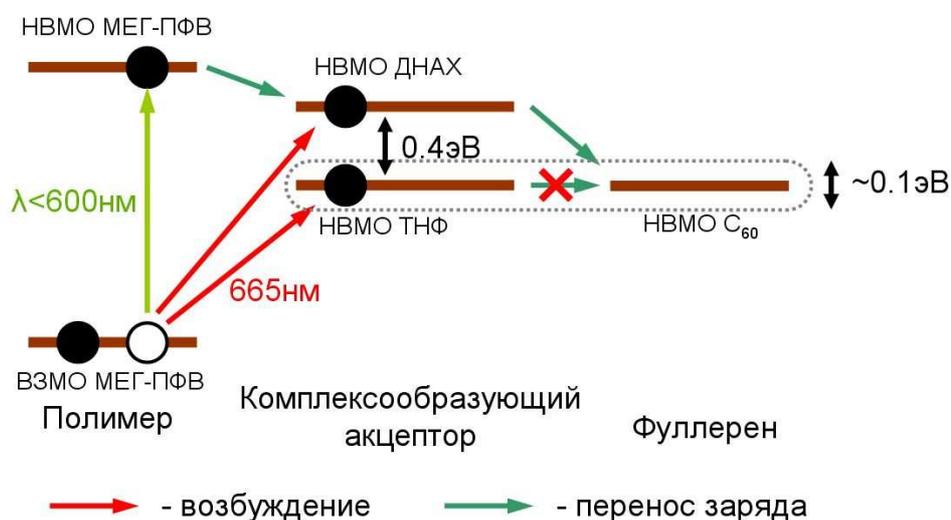


Рис. 5. Схема энергий граничных орбиталей МEG-ПФВ, ДНАХ, ТНФ и РСВМ с возможными путями переноса заряда.

На Рис. 4 представлены результаты исследования трёхкомпонентных смесей в сравнении с двухкомпонентными. Сигнал ФИП в смеси МEG-ПФВ/ТНФ/ C_{60} (молярные концентрации компонент 1:0.3:0.15) обнаружен не был. По данным циклической вольтамперометрии исследованных веществ построена схема их граничных орбиталей (см. Рис. 5). Из схемы следует, что перенос заряда с ДНАХ на C_{60} энергетически выгоден, в отличие от переноса заряда с ТНФ на C_{60} . На основе спектроскопии ФИП и данных циклической вольтамперометрии был сделан вывод,

что значительный рост сигнала ФИП при добавлении C_{60} к МEG-ПФВ/ДНАХ связан с переносом электрона с ДНАХ на C_{60} . Перенос электрона с ТНФ на C_{60} , по-видимому, не происходит. Выводы подкреплены анализом результатов спектроскопии ФИП этих смесей с фемто- и пикосекундным временным разрешением.

Далее представлены результаты исследований двухкомпонентных смесей МEG-ПФВ с МКФ и РСВМ. Использовались относительные молярные концентрации акцепторов 0.1:1 в расчёте на звено полимера. Лазерное возбуждение на 532 нм поглощалось ПП, а возбуждение на 665 нм – акцептором. Полученные спектры ФИП, отнормированные для соответствия поглощённой мощности 40 мВт, представлены на Рис. 6. Из рисунка видно, что сигнал ФИП для смесей с МКФ слабее, чем для смеси с опорным акцептором РСВМ, что свидетельствует о более низкой эффективности генерации разделённых зарядов. Эффективность генерации разделённых зарядов при возбуждении на длине волны 532 и 665 нм оказалась одинаковой в пределах экспериментальной ошибки для всех рассмотренных веществ, кроме $2OsC_{60}PPh_3$. Это согласуется с выводом главы 3 о преимущественном тушении ФЛ через перенос энергии, т. к. лазерное возбуждение на длине волны 532 нм приводит к косвенному возбуждению акцептора (через перенос энергии на акцептор с сопряжённого сегмента ПП), а возбуждение на длине волны 665 – к прямому возбуждению. Разделение зарядов протекает через перенос дырки на ПП.

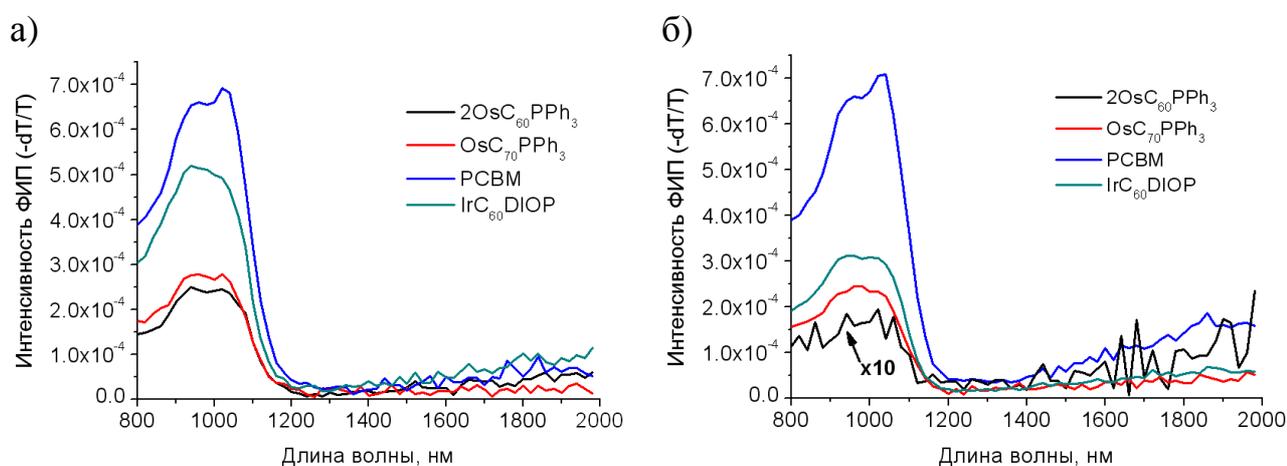


Рис. 6. Спектры ФИП смесей МEG-ПФВ и производных фуллерена при возбуждении а) на длине волны 532 нм, б) на длине волны 665 нм.

Для объяснения сильного отличия эффективности генерации разделённых зарядов в смеси МEG-ПФВ/ $2OsC_{60}PPh_3$ при возбуждении на длинах волн 532 и 665 нм выдвинуто две гипотезы. Во-первых, из данных по циклической вольтамперометрии МКФ следует, что электронное сродство в $2OsC_{60}PPh_3$ ниже, чем у других исследованных акцепторов и можно предположить, что работа выхода в $2OsC_{60}PPh_3$ может быть меньше, чем в ПП. Тогда это может привести к спектральной зависимости вероятности фотоиндуцированного переноса дырки с акцептора на ПП. Согласно второй гипотезе, низкая скорость миграции экситонов в фазе акцептора может приводить к безызлучательной релаксации экситонов,

образованных внутри кластеров акцептора при лазерном возбуждении на длине волны 665 нм. При возбуждении ПП на длине волны 532 нм экситоны через резонансный перенос энергии будут попадать на донорно-акцепторный интерфейс и эффективно диссоциировать на заряды.

В конце главы проведён анализ выдвинутых гипотез и обоснована перспективность трёхкомпонентных смесей и МКФ для задач органической фотовольтаики.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы:

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 ± 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 Вт/см². 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 IrC₆₀DIOP 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.

Публикации

1. 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(1-3).
2. 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. 1257-1268.
3. 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. 2151-2161.
4. 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(1-10).
5. 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. 7324-7330.
6. 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).

7. *C. A. Zapunidi*, 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.
8. *C. A. Zapunidi*, 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.
9. *I. V. Golovnin, S. A. Zapunidi, E. M. Nechvolodova, I. A. Gvozdkova, 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.
10. *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).
11. *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).
12. *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.
13. *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.
14. *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.
15. *S. A. Zapunidi, V. V. Bruevich, E. V. Martynova, V. V. Bashilov, V. I. Sokolov, Y. N. Novikov, I. A. Gvozdkova, 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.
16. *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.

17. *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.
18. *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.
19. *S. Zapunidi, O. Paraschuk*, Energy transfer in organic system of conjugated polymer and its ground state charge transfer complex - Plannersalm, Donnersbach Austria: Winterschool on Organic Electronics: The Role of Interfaces, 26-31 Jan 2008, The Book of Abstracts. - p. 60.
20. *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.
21. *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.
22. *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.
23. *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.