УДК 541.14; 541.49; 541.64; 535.5

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ФОТОПРОВОДИМОСТИ ПЛЕНОК MEH-PPV ОРГАНИЧЕСКИМИ КРАСИТЕЛЯМИ

© 2007 г. **Н. А. Давиденко***, доктор физ.-мат. наук; **А. А. Ищенко****, доктор хим. наук; **Н. А. Деревянко****; **Н. Г. Спицына*****, канд. хим. наук; **А. С. Лобач*****, канд. хим. наук; **С. Л. Студзинский***, канд. хим. наук; **А. Н. Карапетян***

* Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Киев, Украина

E-mail: daviden@ukrpack.net

** Институт органической химии Национальной академии наук Украины, г. Киев, Украина

*** Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.

Исследованы спектрально-люминесцентные, электро- и фотопроводящие свойства пленок [2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фенилен-винилена] с добавками нейтрального и внутриионного органических красителей, поглощающих и переизлучающих свет ближнего инфракрасного диапазона. Сенсибилизация внутреннего фотоэффекта поясняется фотогенерацией носителей заряда из молекул красителей. Обнаружено тушение люминесценции и увеличение фотопроводимости пленок при добавлении в их состав фуллерена C_{60}. Возрастание фотопроводимости связывается с захватом электронов и их транспортом по молекулам C_{60}.

Коды OCIS: 090.0090, 3000.34700, 090.2900, 160.5470, 160.5320.

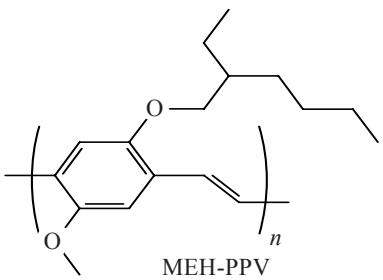
Поступила в редакцию 24.01.2007.

Введение

Пленки композитов (ПК) на основе полипарафенилен-винилена (PPV) и его производных применяются в электролюминесцентных устройствах [1–3] и фотовольтаических преобразователях солнечной энергии [4–6]. PPV и его диалкоксизамещенные производные характеризуются эффективным транспортом дырок во внешнем электрическом поле [7, 8]. Одним из наиболее распространенных материалов данного класса соединений является поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фенилен-винилен] [MEH-PPV]. Длинноволновый край поглощения и максимум спектра люминесценции MEH-PPV без специально введенных добавок находятся вблизи длины волны света $\lambda \approx 600$ нм. Для смещения спектра чувствительности фотоэлектрических преобразователей или излучения электролюминесценции в ближнюю инфракрасную область создают ПК с добавками органических красителей или металлокомплексов [9–14]. Органические красители являются эффективными сенсибилизаторами фотопроводимости ПК, если выполняются условия образования электронно-дырочных пар (ЭДП) [15], а именно захват электронов с молекул доноров на возбужденные молекулы красителя и захват электронов с возбужденных молекул красителя на акцепторные молекулы. Поэтому молекулы красителя должны обладать свойством фотогенерации как дырок, так и электронов. С другой стороны, для увеличения вероятности образования и разделения ЭДП на свободные носители заряда (фотовольтаические преобразователи) или для увеличения вероятности образования синглетных ЭДП при бимолекулярной рекомбинации (электролюминесцирующие устройства) необходимо создание в ПК условий для транспорта как дырок, так и электронов. Ранее установлено [15], что в ПК с биполярным типом проводимости для достижения высокой фотопроводимости наиболее эффективным является использование в качестве сенсибилизирующих добавок нейтральных или внутриионных органических красителей. Однако до настоящего времени не были изучены спектрально-люминесцентные, электро- и фотопроводящие свойства ПК на основе MEH-PPV с добавками таких красителей и акцепторов, обеспечивающих транспорт электронов. Поэтому целью настоящей работы является исследование указанных свойств ПК на основе MEH-PPV с добавками мероцианинового, скварилиевого красителей и фуллерена C_{60}.

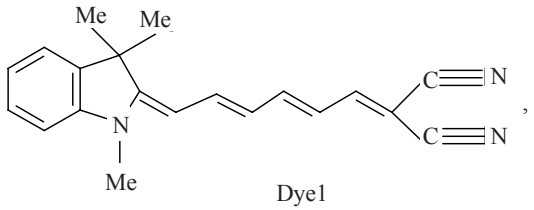
Эксперимент

Полимер MEH-PPV получен нами с использованием известной методики [1]:

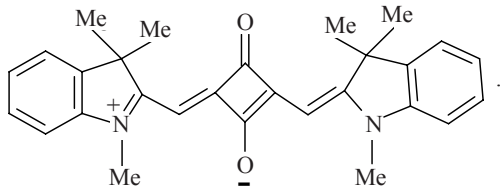


MEH-PPV

В качестве сенсибилизирующих добавок использовали мероцианиновый (Dye1) и скварилиевый (Dye2) красители:



Dye1



Dye2

Образцы для исследований готовили в виде структур со свободной поверхностью (стеклянная подложка–пленка ПК) и сэндвич-структур (стеклянная подложка–электропроводящий слой SnO_2:In_2O_3–пленка ПК–Ag) [11]. Концентрация Dye1 и Dye2 составляла 1 мас.%. При такой концентрации еще не наблюдается заметная агрегация этих красителей [16] и линейны графики зависимости коэффициента поглощения пленок от концентрации добавок. Концентрация C_{60} в исследуемых пленках ПК составляла 3 мас.%, что обычно обеспечивает эффективный транспорт электронов по молекулам акцептора [15]. Более низкие концентрации акцептора приводят к уменьшению тока неравновесных электронов из-за увеличения среднего расстояния между соседними молекулами, а более высокие концентрации, превышающие 5–7 мас.%, приводят к агрегации C_{60}. Методика измерения спектров оптической плотности D и интенсивности I_L фотолюминесценции в диапазоне длин волн света $\lambda = 400$–900 нм, плотности тока j_d до облучения и плотности тока j во время и после облучения светом со стороны электропроводящего слоя SnO_2:In_2O_3 описана в [11]. В качестве источников света использовали полупроводниковые лазеры мощностью 5 мВт с $\lambda_1 = 532$ нм и $\lambda_2 = 645$ нм, для которых соответственно измеряли плотность квазистационарного фототока j_1 и j_2 как разницу между j и j_d в процессе облучения образцов в течение времени более 60 с. Интенсивность I света изменяли нейтральными светофильтрами в диапазоне 1–50 Вт/м^2. Площадь сэндвич-структур составляла 6×10^{-6} м^2. Напряженность внешнего электрического поля $E = U/L$ изменяли в диапазоне 1×10^6– 2×10^8 В/м, где L – толщина пленки ПК (1,5–2,5 мкм), U – электрическое напряжение на контактах. Величину I_L так же, как в [11], измеряли до включения внешнего электрического поля (I_{L0}) и после его включения (I_{LE}) с $E = 1\times10^8$ В/м и из этих измерений рассчитывали значение относительного изменения интенсивности фотолюминесценции в электрическом поле $\delta I_{LE} = (I_{LE} - I_{L0})/I_{L0}$, которое может характеризовать фотопроводящие свойства ПК и долю рекомбинационной люминесценции в излучении [15]. Все измерения выполнены при комнатной температуре, соответствующей практическому применению ПК.

Результаты экспериментов и обсуждение

В видимой области спектра пленки MEH-PPV характеризуются слабо выраженным максимумом поглощения вблизи $\lambda = 520$ нм (рис. 1). В пленках MEH-PPV и MEH-PPV + 3 мас.% C_{60} наблюдается один максимум люминесценции вблизи $\lambda = 595$ нм, но в пленках MEH-PPV + 3 мас.% C_{60} значение I_L в 200 раз меньше по сравнению с пленками чистого MEH-PPV. При наличии Dye1, Dye2 в исследуемых ПК появляется полоса люминесценции этих красителей с максимумом вблизи длины волны соответственно 650 и 655 нм. Эта полоса люминесценции отсутствует в MEH-PPV, MEH-PPV + 3 мас.% C_{60} и возникает при возбуждении люминесценции светом с λ_1 или λ_2. Поэтому ее можно характеризовать как излучение возбужденных молекул красителя.

На рис. 2 и 3 приведены результаты измерений j_d, j_1 и j_2 в зависимости от E. В двойных логарифмических координатах графическое изображение этих

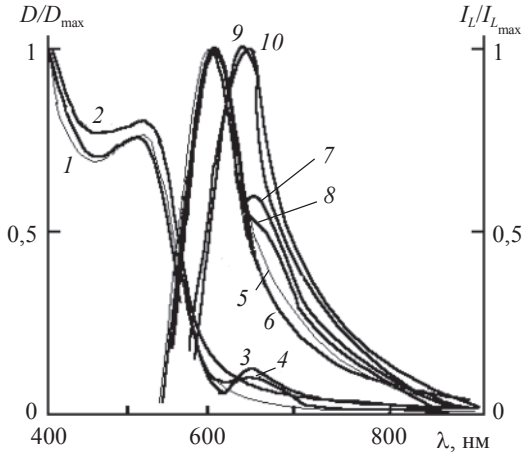


Рис. 1. Спектры поглощения (*1–4*) и фотолюминесценции (*5–10*) пленок MEH-PPV (*1*, *5*), MEH-PPV + 3 мас.% C_{60} (*2*, *6*), MEH-PPV + 1 мас.% Dye1 (*3*, *7*, *9*), MEH-PPV+1 мас.% Dye2 (*4*, *8*, *10*). Возбуждение люминесценции на λ_1 (*5–8*) и λ_2 (*9*, *10*).

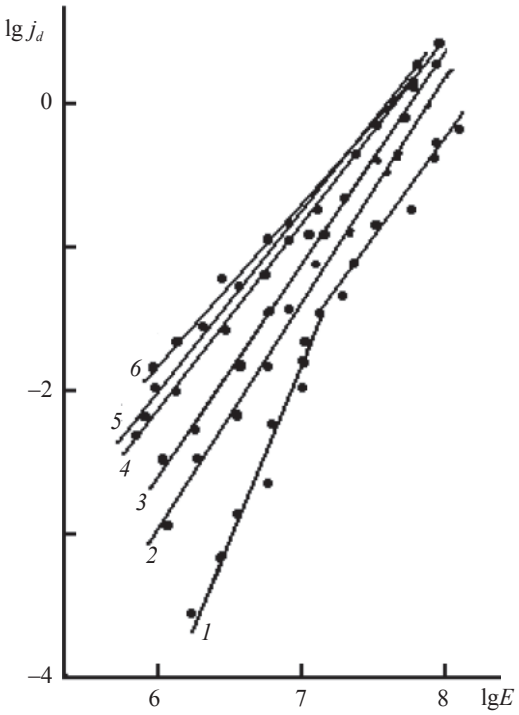


Рис. 2. Графики зависимости lgj_d от lg$E$ в образцах с пленками МЕН-PPV (*1*), МЕН-PPV + 3 мас.% C_{60} (*2*), МЕН-PPV + 1 мас.% Dye1 (*3*), МЕН-PPV + 1 мас.% Dye1 + 3 мас.% C_{60} (*4*), МЕН-PPV + 1 мас.% Dye2 (*5*), МЕН-PPV + 1 мас.% Dye2 + 3 мас.% C_{60} (*6*). Размерности E [В/м], j_d [А/м].

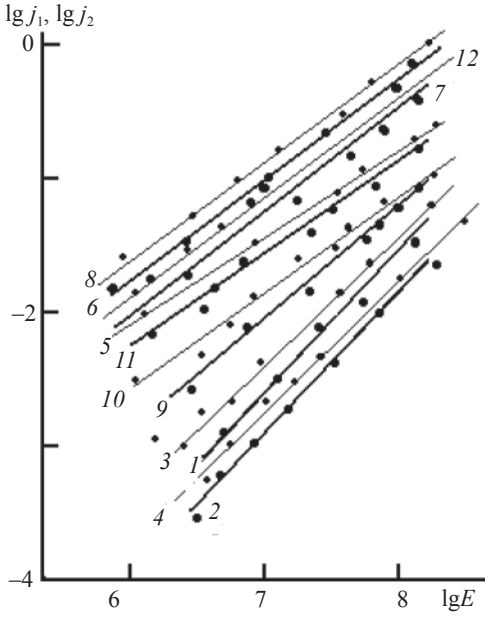


Рис. 3. Графики зависимости lgj_1 (*1*, *3*, *5*, *7*, *9*, *11*) и lgj_2 (*2*, *4*, *6*, *8*, *10*, *12*) от lg$E$ в образцах с пленками МЕН-PPV (*1*, *2*), МЕН-PPV + 3 мас.% C_{60} (*3*, *4*), МЕН-PPV + 1 мас.% Dye1 (*5*, *6*), МЕН-PPV + 1 мас.% Dye1 + 3% мас. C_{60} (*7*, *8*), МЕН-PPV + 1 мас.% Dye2 (*9*, *10*), МЕН-PPV + 1 мас.%Dye2 + 3 мас.% C_{60} (*11*, *12*). Интенсивность света 20 Вт/м^2. Размерности E [В/м], $j_{1,2}$ [А/м].

зависимостей может быть аппроксимировано прямыми линиями, что позволяет описать их аналитическими зависимостями $j_d \sim E^{m_d}$, $j_1 \sim E^{m_1}$, $j_2 \sim E^{m_2}$, используемыми для анализа токов, ограниченных объемным зарядом, в полупроводниковых материалах [17]. Изменение значений показателей степени (m_d, m_1, m_2) этих зависимостей при $E > 7\times10^6$ В/м в пленках МЕН-PPV и их уменьшение при введении в эти пленки акцептора C_{60} (см. таблицу) можно объяснить нивелированием влия-

Фотоэлектрические характеристики образцов ПК

Характеристика	МЕН-PPV	МЕН-PPV + 3 мас.% C_{60}	МЕН-PPV + 1 мас.% Dye1	МЕН-PPV + 1 мас.% Dye1 + 3 мас.% C_{60}	МЕН-PPV + 1 мас.% Dye2	МЕН-PPV + 1 мас.% Dye2 + 3 мас. % C_{60}
m_d						
$E < 7\times10^6$ В/м	3,0 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,9 ± 0,1	1,4 ± 0,1	2,1 ± 0,2	1,8 ± 0,2
$E > 7\times10^6$ В/м	2,1 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,9 ± 0,1	1,4 ± 0,1	2,1 ± 0,2	1,8 ± 0,2
m_1						
$E < 7\times10^6$ В/м	2,3 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,4 ± 0,1	2,2 ± 0,2	1,4 ± 0,1
$E > 7\times10^6$ В/м	1,6 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,4 ± 0,1	2,2 ± 0,2	1,4 ± 0,1
m_2						
$E < 7\times10^6$ В/м	2,1 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,4 ± 0,2	1,2 ± 0,1
$E > 7\times10^6$ В/м	1,3 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,4 ± 0,2	1,2 ± 0,1
j_1/j_d	0,2 ± 0,02	3,4 ± 0,3	0,6 ± 0,05	1,5 ± 0,2	0,3 ± 0,3	0,7 ± 0,1
j_2/j_d	0,1 ± 0,01	2,2 ± 0,02	2,8 ± 0,03	4,5 ± 0,4	1,1 ± 0,1	3,3 ± 0,3
j_2/j_1	0,5 ± 0,05	0,7 ± 0,07	4,7 ± 0,5	3,0 ± 0,3	3,7 ± 0,4	4,7 ± 0,5
δI_{LE}, %	–(0,5 ± 0,1)	–(1,3 ± 0,3)	–(3,0 ± 0,3)	–(4,0 ± 1,0)	–(0,8 ± 0,2)	–(3,0 ± 0,3)

ния объемного заряда, захваченного на ловушки, при увеличении E и в результате возрастания подвижности носителей заряда. Подвижность носителей заряда увеличивается, а влияние ловушек на их транспорт уменьшается и при создании дополнительного канала транспорта электронов через молекулы C_{60} [10, 18]. Последнее подтверждается сравнением кинетики тока фотопроводимости в образцах пленок ПК без акцепторов и в ПК с C_{60} (рис. 4). В образцах ПК с C_{60} после включения света нет начального участка кинетики тока фотопроводимости, который может быть описан захватом неравновесных носителей заряда на ловушки [19]. Поэтому увеличение плотности тока фотопроводимости в ПК с C_{60} по сравнению с образцами без C_{60} (см. рис. 3 и таблицу) свидетельствует о возможности переноса электрона от возбужденных молекул MEH-PPV и/или Dye1, Dye2 на C_{60}. В таблице также приведены результаты измерений δI_{LE} в ПК различного состава. Усиление тушащего действия внешнего электрического поля на люминесценцию ПК на основе MEH-PPV при введении в их состав Dye1, Dye2, C_{60} согласно [11–13, 15] свидетельствует об увеличении в этих случаях вероятности образования и диссоциации ЭДП.

Максимумы поглощения и фотолюминесценции для Dye1, Dye2 находятся при гораздо больших значениях λ, чем соответствующие максимумы для MEH-PPV (рис. 1). Поэтому сенсибилизация внутреннего фотоэффекта для λ_2 при введении Dye1, Dye2 в ПК на основе MEH-PPV предполагает возможность образования геминальных ЭДП из Dye1, Dye2, а не механизм передачи энергии возбуждения от красителя на полимер. Влияние C_{60} на фотопроводящие свойства MEH-PPV заключается не только в увеличении вероятности образования геминальных ЭДП, но и в увеличении вероятности диссоциации ЭДП на свободные носители заряда. На это указывает увеличение отрицательного значения δI_{LE} (см. таблицу). Таким образом, механизм фотогенерации носителей заряда при возбуждении Dye1, Dye2 можно представить состоящим из двух стадий: образования ЭДП и диссоциации ЭДП на свободные носители заряда [15]. На первой стадии фотогенерации электрон с верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) MEH-PPV переходит на полузаполненную ВЗМО возбужденной молекулы красителя и при этом в молекуле MEH-PPV образуется положительный неравновесный носитель заряда (дырка). Во внешнем электрическом поле транспорт дырок от ионизованных молекул красителя происходит по MEH-PPV согласно ранее установленному механизму [20]. Если в ПК присутствуют молекулы акцептора C_{60}, то при образовании ЭДП электрон с полузаполненной нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО) возбужденной молекулы красителя переходит на НВМО C_{60} и далее во внешнем электрическом поле может перемещаться по соседним молекулам акцептора. Поэтому красители Dye1, Dye2 в ПК на основе MEH-PPV с добавками C_{60} могут рассматриваться как центры фотогенерации и дырок, и электронов.

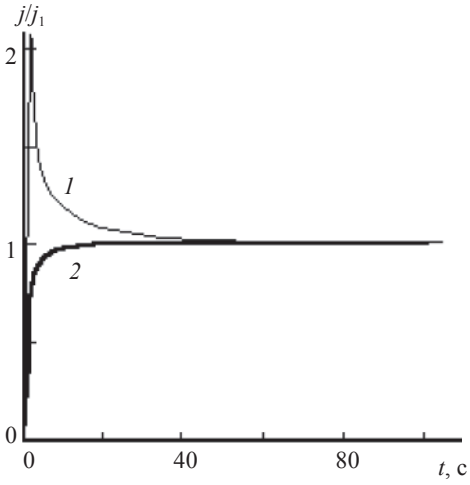


Рис. 4. Кинетика фототока, представленная в координатах j/j_1 от t, в образцах с пленками MEH-PPV (*1*) и MEH-PPV + 3 мас.% C_{60} (*2*).

Заключение

Введение Dye1, Dye2 в ПК на основе MEH-PPV приводит к увеличению поглощения и фотопроводимости в ближней инфракрасной области спектра в полосе поглощения Dye1, Dye2. При добавлении C_{60} в эти пленки плотность тока фотопроводимости значительно возрастает за счет создания дополнительной зоны транспорта электронов. Рассматриваемые ПК могут быть перспективными для использования в фотовольтаических преобразователях солнечной энергии, так как их электро- и фотопроводящие свойства в меньшей степени зависят от условий химического синтеза компонентов по сравнению с олигомерами сложного строения [21], содержащими центры фотогенерации, доноры и акцепторы. Последнее связано с тем, что после оптимизации состава и массового содержания компонентов ПК в промышленном изготовлении пленок средние расстояния между донорами и акцепторами, по которым происходит транспорт носителей заряда, не будут изменяться. В случае использования обсуждаемых ПК в электролюминесцирующих материалах нейтральные или внутриионные красители могут выступать и как люминесцирующие

центры бимолекулярной рекомбинации. Последнее обеспечивается возможностью межмолекулярных электронных переходов и изменением энергий ВЗМО и НВМО молекул красителей за счет вариации молекулярных структур [15, 22].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Braun D., Heeger A.J.* // Appl. Phys. Letters. 1991. V. 58. P. 1982–1984.
2. *Yenger N.A., Harrison B., Duran R.S., Schanze K.S., Reynolds J.R.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 24. P. 8978–8985.
3. *Marletta A., Goncalves V., D'ebora T.* // Brazilian Journal of Physics. 2004. V. 34. № 2B. P. 697–703.
4. *Yu G., Zhang C., Heeger A.J.* // Appl. Phys. Letters. 1994. V. 64. № 12. P. 1540–1542.
5. *Deng X., Zheng L., Yang C., Li Y., Yu G., Cao Y.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 11. P. 3451–3456.
6. *Lu S.L., Mao J.W., Niu J.F., Zhu Y.B.* // J. Mater. Science: Materials in Electronics. 2006. V. 17. № 12. P. 1025–1028.
7. *Martin S.J., Lupton J.M., Samuel I.D.W., Walker A.B.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 9925–9933.
8. *Inigo A.R., Chiu H.-C., Fann W., Huang Y.-S., Jeng U.S., Hsu C.H., Peng K.-Y.* // Synthetic Metals. 2003. V. 139. P. 581–584.
9. *Kumar A., Bhatnagar P.K., Mathur P.C., Tada K., Onoda M.* // Appl. Surface Science. 2006. V. 252. P. 3953–3955.
10. *Давиденко Н.А., Ищенко А.А.* // Теорет. и эксперим. химия. 2002. Т. 38. № 1. С. 27–31.
11. *Давиденко Н.А., Губа Н.Ф., Гребинская Л.Н.* // ЖПС. 2005. Т. 72. № 5. С. 627–631.
12. *Походенко В.Д., Губа Н.Ф.* // Теорет. и эксперим. химия. 1994. Т. 30. № 5. С. 241–263.
13. *Мальцев Е.И., Брусенцева М.А., Румянцева В.Д., Лысенко Д.А., Берендяев В.И., Миронов А.Ф., Новиков С.В., Ванников А.В.* // Высокомолекулярные соединения. 2006. Т. 48. № 2. С. 254–262.
14. *Давиденко Н.А., Спицына Н.Г., Лобач А.С., Бреусова М.О., Томилова Л.Г., Якущенко И.К.* // Теорет. и эксперим. химия. 2006. Т. 42. № 5. С. 271–275.
15. *Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г.* Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. Киев: Наукова думка, 2005.
16. *Давиденко Н.А., Ищенко А.А.* // ФТТ. 2000. Т. 42. № 8. С. 1365–1371.
17. *Ламперт М., Марк П.* Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973.
18. *Давиденко Н.А., Кокозей В.Н., Давиденко И.И., Нестерова О.В., Студзинский С.Л., Спицына Н.Г., Лобач А.С.* // Теорет. и эксперим. химия. 2006. Т. 42. № 2. С. 107–112.
19. *Рывкин С.М.* Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1963.
20. *Kazukauskas V.* Semicond. Sci. Technol. 2004. Т. 19. P. 1373–1380.
21. *Huang C., Wang N., Li Y., Li C., Li J., Liu H., Zhu D.* // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 5319–5325.
22. *Ищенко А.А.* Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наукова думка, 1994.