

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА

УДК 543.429.22, 544.022.372, 544.522.15

ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА, ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР/ФУЛЛЕРЕН

© 2008 г. В. И. Криничный

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Московская обл., Черноголовка, просп. Академика Семёнова, 1
E-mail: kivi@cat.icp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.11.2007 г.

Сопряженные полимеры и их композиты с фуллеренами являются перспективными для использования их в молекулярной электронике, например, в качестве активной матрицы пластиковых фотовольтаических приборов [1, 2]. Производный фуллерена, метиловый эфир 6,6-фенил-С₆₁-бутановой кислоты (МЭФСБК), введенный в поли-3-додецилтиофен (ПЗДТ), образует с полимерной матрицей так называемый объемный гетеропереход и играет роль акцептора электрона. При облучении такого “гетероперехода” видимым светом происходит отрыв электрона от полимерной цепи и его перенос на молекулу фуллерена [3]. Это сопровождается образованием радикальной пары – положительно заряженного полярона Р^{•+} и отрицательно заряженного анион-радикала фуллерена С₆₁^{•-}. Эффективность фото-разделения зарядов должна определяться основными физико-химическими свойствами составляющих композита полимер/фуллерен. Исследование процессов фотоиндуцирования радикальных пар и их последующей рекомбинации в такой системе до настоящего времени не проводилось.

Настоящая работа посвящена исследованию методом светоиндуцированного ЭПР (СЭПР) магнитных, релаксационных и динамических параметров парамагнитных центров (ПЦ), фотовозбужденных в композите ПЗДТ/МЭФСБК лучом лазера с энергией фотонов 1.88, 2.22 и 2.75 эВ в широком температурном диапазоне.

В работе были использованы региорегулярный ПЗДТ производства Aldrich® и МЭФСБК, синтезированный в Университете Гронингена (Нидерланды). Оба компонента в весовом соотношении 1:1 растворялись в хлорбензоле до концентрации 1%. Образец представлял собой керамическую пластинку с пленкой размером 4 × 8 мм² толщиной 0.1 мм, полученной путем высушивания на ней указанного раствора. Указанное соединение помещалось в резонатор ЭПР-спектрометра ПС-100Х 3-см диапазона и освещалось лучом лазера при T = 77 – 340 К. Парамагнитная восприимчи-

вость определялась путем двойного интегрирования спектров ЭПР.

При освещении системы ПЗДТ/МЭФСБК лазером при T ≤ 200 К возникают две перекрывающиеся СЭПР-линии, интенсивности которых зависят от температуры (рис. 1). Высокополевая линия с изотропным g-фактором, g_{iso} = 2.0023 и шириной между пиками ΔB_{pp} = 1.3 – 1.7 Гс была отнесена к полюрону Р^{•+}, в то время как низкополевая линия с g_{iso} = 2.0001 и ΔB_{pp} = 0.6 – 0.9 Гс была отнесена к ион-радикалу фуллерена С₆₁^{•-}, вращающемуся вокруг выделенной молекулярной оси. Зависимость интенсивности линий этих ПЦ от СВЧ-мощности в резонаторе линейна. Однако при некотором значении СВЧ-мощности эта зависимость становится более пологой и может даже поменять свой знак на противоположный. Это сопровождается уширением линий ЭПР этих ПЦ. Такое изменение параметров спектра СЭПР объяснено проявлением эффектов непрерывного насыщения. Анализ показал, что насыщение в спектрах полярона и ион-радикала фуллерена проявляется при разных уровнях СВЧ-мощности. Это дает возможность отдельно определить времена спин-решеточной, T₁, и спин-спиновой, T₂, релаксации обоих ПЦ по формулам [4]

$$T_1 = \left[(\Delta B_{pp}/\Delta B_{pp}^{(0)})^2 - 1 \right] / \gamma_e^2 B_1^2 T_2, \quad (1)$$

$$T_2 = 2/\sqrt{3} \gamma_e \Delta B_{pp}^{(0)}, \quad (2)$$

где ΔB_{pp}⁽⁰⁾ – ширина линии в условии отсутствия насыщения, B₁ – магнитная компонента СВЧ-поля и γ_e – гиромагнитное отношение для электрона.

Анализ полученных данных показал, что взаимодействие ПЦ С₆₁^{•-} с решеткой характеризуется монотонной температурной зависимостью, в то время как спин-решеточная релаксация поляронов Р^{•+} демонстрирует экстремальную температурную зависимость с характерной точкой T_c ≈ 130 – 160 К, зависящей от энергии фотонов.

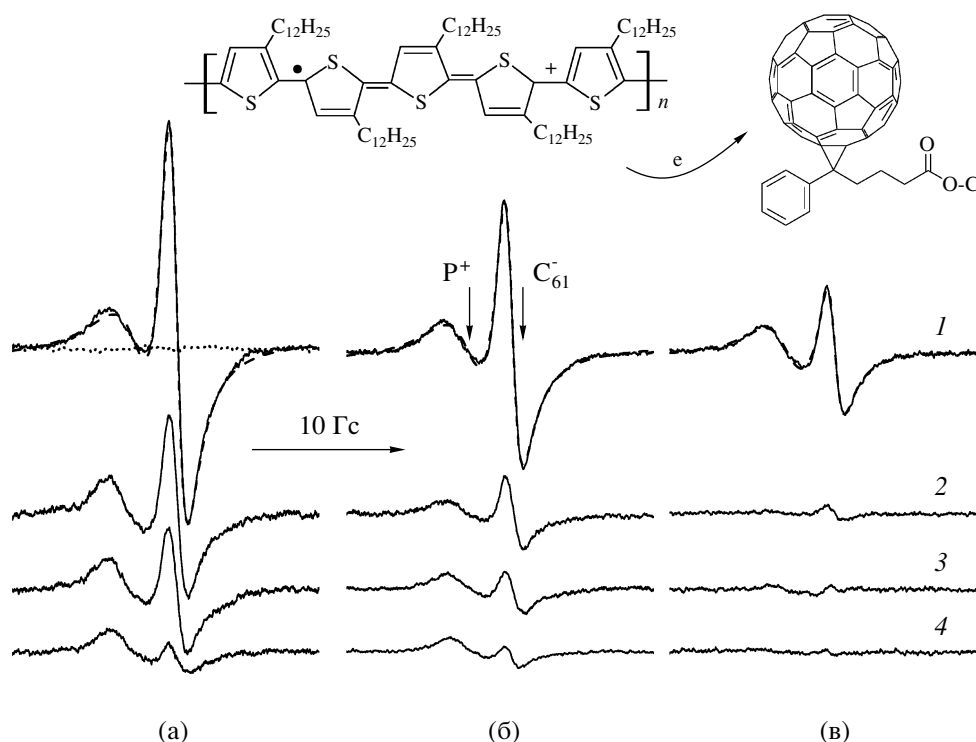


Рис. 1. СЭПР спектры X-диапазона радикальных пар, фотоиндуцированных в системе ПЗДДТ/МЭФСБК (показана сверху) непрерывным лазерным излучением с энергией фотонов 1.88 (а), 2.22 (б) и 2.75 эВ (в) и зарегистрированных при $T = 77$ (1), 90 (2), 110 (3) и 150 К (4). “Темновой” спектр, зарегистрированный до облучения образца лазером, показан пунктирной линией.

В системе ПЗДДТ/МЭФСБК протекает несколько динамических процессов, например, диффузия поляронов вдоль полимерной цепи с коэффициентом D_{1D} , ротационная диффузия ион-радикала фуллерена вокруг выделенной молекулярной оси с коэффициентом D_r и перенос заряда между поляроном и фуллереном с коэффициентом D_e . Эти процессы индуцируют дополнительное магнитное поле в месте нахождения ПЦ и, следовательно, ускоряют их электронную релаксацию. Релаксация всего спинового резервуара в основном определяется диполь-дипольным взаимодействием между подвижными и локализованными спинами, поэтому можно записать следующее уравнение для скорости спин-решеточной релаксации [5]:

$$T_1^{-1}(\omega_e) = \langle \omega^2 \rangle [2J(\omega_e) + 8J(2\omega_e)], \quad (3)$$

где $\langle \omega^2 \rangle$ – константа диполь-дипольного взаимодействия для порошка, $J(\omega_e) = (2D_{1D}\gamma_e)^{-1/2}$ (при выполнении условия $D_{1D} \gg \omega_e \gg D_{3D}$) и $J(\omega_e) = \tau_c / (1 + \tau_c^2 \omega_e^2)$ – функция спектральной плотности соответственно для Q1D поступательной или ротационной диффузии с временем корреляции τ_c и ω_e – угловая резонансная частота прецессии электрона.

Температурные зависимости динамических параметров, рассчитанных из уравнения (3) для обоих типов ПЦ, фотоиндуцированных в системе ПЗДДТ/МЭФСБК, приведены на рис. 2. Эти параметры были интерпретированы в рамках модели Эллиота скачков носителей заряда через барьер E_a [6]. Эта модель предсказывает зависимость подвижности носителей заряда в виде

$$D_{1D,r}(\omega_e T) = D_{1D,r}^0 T^s \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где $s = 1 - \alpha k_B T / E_a$ и α – константа.

Анализ показал, что величина E_a , определенная из уравнения (4) для 1D диффузии полярона в ПЗДДТ/МЭФСБК, составила 0.048, 0.038 и 0.094 эВ при фотоиндуцировании его квантами света с энергией 1.88, 2.22 и 2.75 эВ соответственно. При этом эта же величина, определенная для ротационной диффузии ион-радикала фуллерена, при этом уменьшилась с 0.17 эВ до 0.10 эВ и затем увеличилась до 0.12 эВ. Величина E_a , полученная для фуллерена, значительно меньше таковой, полученной для вращения C_{60} в твердых телах с большей кристалличностью [7], однако приблизительно соответствует энергии, полученной для вращения фуллерена в трифениламинового ком-

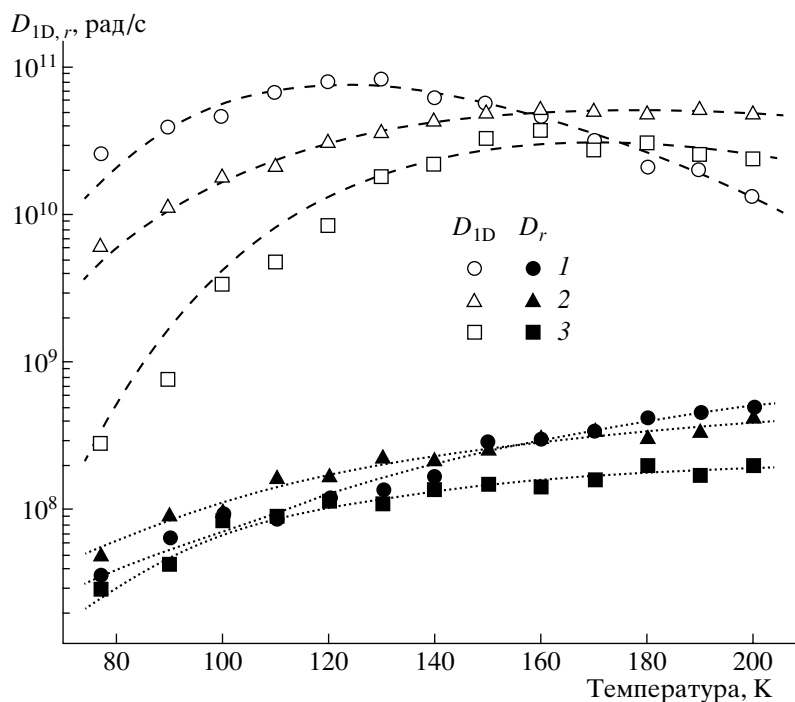


Рис. 2. Зависимость от температуры скоростей трансляционной диффузии поляронов $R^{+\bullet}$ вдоль полимерных цепей, D_{1D} , и ротационной диффузии C_{61}^{\bullet} , D_r , фотоиндуцированных в системе ПЗДТ/МЭФСБК непрерывным лазерным облучением с энергиями фотонов 1.88 (1), 2.22 (2) и 2.75 эВ (3), рассчитанные из уравнения (3). Линиями (сверху вниз) показаны зависимости, рассчитанные из уравнения (4) с $\alpha = 1.2$ и $E_a = 0.048$ эВ, $\alpha = 0.45$ и $E_a = 0.038$ эВ, $\alpha = 2.2$ и $E_a = 0.094$ эВ (пунктирные линии) и с $\alpha = 0.04$ и $E_a = 0.010$ эВ, $\alpha = 0.03$ и $E_a = 0.017$ эВ, $\alpha = 0.06$ и $E_a = 0.012$ эВ (точечные линии).

плексе [8]. E_a , полученная для 1D диффузии полярона, близка к энергии активации его подвижности в поли-3-гексилтиофене [9], а также к энергии решеточных фононов в поли-3-октилтиофене [10] и других сопряженных полимерах [11].

Таким образом, при освещении “объемного гетероперехода” в ПЗДТ/МЭФСБК композите образуются два ПЦ с частично перекрывающимися спектрами ЭПР: положительно заряженный полярон $R^{+\bullet}$ с аксиальной симметрией на полимерной цепи и отрицательно заряженный ион-радикал фуллерена C_{61}^{\bullet} с ромбической симметрией, располагающийся между полимерными цепями. Благодаря высокой подвижности полярона оба радикала пространственно разделены, вследствие чего вероятность их рекомбинации резко снижена. Фотоиндуцированный заряд переносится полароном вдоль полимерной цепи мимо молекулы фуллерена с делокализованным противоположным зарядом. Слабое взаимодействие ПЦ фотоиндуцированных радикальных пар приводит к различию их взаимодействия с собственным микроокружением и, следовательно, к различию их релаксационных и динамических параметров в системе ПЗДТ/МЭФСБК. Это взаимодействие зависит от энергии возбуждающих

фотонов. Спиновая динамика индуцирует дополнительное магнитное поле в месте нахождения других спинов, что приводит к ускорению электронной релаксации обоих спиновых ансамблей. Это позволяет рассчитать динамические параметры поляронов и ион-радикалов фуллерена в изученной системе. Трансляционная 1D диффузия поляронов и ротационная диффузия ион-радикалов фуллерена реализуются в рамках активационного механизма и зависят от энергии фотонов лазера.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 08-03-00133), а также фонда “Научный потенциал” (Human Capital Foundation) (проект 07-136).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices (Optical Engineering)/Eds. Sun S.-S., Sariciftci N.S. Boca Raton: CRC Press, 2005.
2. Dennler G., Sariciftci N.S., Brabec C. // Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering/Eds. Hadzioannou G., Malliaras G.G. Weinheim: Wiley, 2007. P. 455.

3. *Sensfuss S., Konkin A., Roth H.-K., Al-Ibrahim M., Zhokhavets U., Gobsch G., Krinichnyi V.I., Nazmutdinova G.A., Klemm E.* // *Synth. Met.* 2003. V. 137. № 1–3. P. 1433.
4. *Poole Ch.P.* Electron Spin Resonance, A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques. New York: Wiley, 1983.
5. *Кэррингтон А., Мак-Лечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1999.
6. *Long A.R., Balkan N.* // *Philos. Mag. B.* 1980. V. 41. № 3. P. 287.
7. *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology/Eds. Kadish K.M., Ruoff R.S.* New York: Wiley, 2000.
8. *Denisov N.N., Krinichnyi V.I., Nadtochenko V.A.* // *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials/Eds. Kadish K., Ruoff R.* Pennington: The Electrochemical Society Inc., 1997. P. 139.
9. *Chiguware Z., Dyakonov V.* // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. № 23. P. 235207–1.
10. *Krinichnyi V.I., Roth H.-K.* // *Appl. Magn. Reson.* 2004. V. 26. P. 395.
11. *Krinichnyi V.I.* // *Synth. Met.* 2000. V. 108. № 3. P. 173.