

14,15

## Температурная и концентрационная зависимости фотолюминесценции композитных пленок МЕН-PPV с наночастицами ZnO

© А.Н. Алешин<sup>1,2,3</sup>, И.П. Щербаков<sup>1</sup>, И.Н. Трапезникова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ООО „Оптоган-ОСР“, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 10 апреля 2013 г.)

В окончательной редакции 10 июля 2013 г.)

Исследовались спектры поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) композитных пленок МЕН-PPV : ZnO в зависимости от концентрации наночастиц ZnO и температуры (в случае ФЛ). Показано, что при 297 К с возрастанием концентрации наночастиц ZnO происходит падение интенсивности линий ФЛ композита относящихся к МЕН-PPV, в то время как интенсивность линий ФЛ относящихся к ZnO возрастает. При понижении температуры при относительно малых концентрациях наночастиц ZnO наблюдается рост интенсивности линий ФЛ композита связанных с МЕН-PPV и ZnO, в то время как при больших концентрациях ZnO интенсивность ФЛ этих линий падает. При этом наблюдается небольшой сдвиг максимума ФЛ в ИК-область и сужение ширины линии ФЛ композита, относящейся к МЕН-PPV как с понижением температуры, так и с ростом концентрации ZnO. Обсуждается механизм переноса энергии в композитных системах полимер-неорганические наночастицы, который может обуславливать наблюдаемые эффекты.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-8 направление: „Полифункциональные материалы для молекулярной электроники“, гранта РФФИ № 11-02-00451-а и ООО „Оптоган-ОСР“.

### 1. Введение

Гибридные (органика–неорганика) нанокомпозитные материалы являются быстро развивающейся областью исследований в связи с ростом интереса к их уникальным оптическим и электрическим свойствам, таким как перестраиваемые фото- и электролюминесценция, фотохромизм, нелинейные оптические характеристики [1]. Области применения устройств на основе гибридных (органика–неорганика) композитных систем включают в себя светоизлучающие диоды для видимого [2], инфракрасного [3] и белого [2,4] спектральных диапазонов, твердотельные лазеры, [5] солнечные элементы [6], фотодиоды. [7], светоизлучающие транзисторы [8]. Для формирования эмиссионного слоя в фотонных устройствах на основе органических материалов используются как слои полупроводниковых полимеров и смеси различных полимерных молекул, так и композитные (органика–неорганика) материалы, которые по сравнению с чисто полимерными смесями структурно и химически более стабильны. Важным, но не до конца изученным вопросом в этой области остается выяснение механизма взаимодействия между органической и неорганической фазами в таких нанокомпозитных системах, который может осуществляться посредством как излучательной так и безизлучательной передачи энергии, а также с

участием обоих этих процессов [9]. В гибридных системах безизлучательный перенос энергии может являться одним из эффективных путей не оптического возбуждения молекул сопряженных полимеров. Этот механизм, как правило, описывается Ферстеровской теорией передачи энергии — механизмом переноса энергии между двумя хромофорами (от донора к акцептору), который происходит без промежуточного испускания фотонов и является результатом диполь-дипольного взаимодействия между донором и акцептором [10,11]. Характерным признаком данного процесса является тушение фотолюминесценции (ФЛ) донора и возникновение ФЛ акцептора в длинноволновой спектральной области. Скорость передачи энергии при этом зависит от перекрытия между спектрами излучения донора и спектром поглощения акцептора [12], а также от расстояния между молекулами донора и акцептора, что позволяет измерять расстояние между двумя молекулами. Теория Ферстера в случае диполь-дипольного взаимодействия предсказывает, что скорость релаксации передачи энергии зависит от расстояния как  $r^{-6}$ : [10,11]

$$K_T(r) = K_D(R_0/r)^6, \quad (1)$$

где  $K_D$  — скорость релаксации ФЛ донорного компонента в отсутствие акцепторного компонента системы, которая задается как  $K_{D,R} + K_{D,NR}$  ( $K_{D,R} = 1/\tau_{D,R}$

и  $K_{D,NR} - 1/\tau_{D,NR}$  — скорости излучательной и безизлучательной рекомбинации донора соответственно). Ферстеровский радиус,  $R_0$  — эффективное расстояние, на котором скорость передачи энергии составляет 50% от максимума, определяется как

$$R_0^6 = (\text{const} \kappa^2 \Phi_D / 128 \pi^5 N_{AV} n^4) \int_0^\infty I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda, \quad (2)$$

где  $N_{AV}$  — число Авогадро,  $\kappa^2$  — фактор, связанный с дипольными моментами донора и акцептора (усредненное значение  $-2/3$ ) [12],  $\Phi_D$  — ответственно за квантовый выход ФЛ донора в отсутствие акцептора,  $n$  — средний показатель преломления в области спектрального перекрытия между нормированными спектрами ФЛ донора,  $I_D(\lambda)$ , и спектром поглощения акцептора,  $\varepsilon_A(\lambda)$ . В соответствии с теорией Ферстера для описания процессов безизлучательной передачи энергии, донорное возбужденное состояние передает энергию на акцептор безизлучательно посредством дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия. Этот эффект ранее наблюдался в гибридных гетероструктурах на основе неорганических полупроводников с квантовыми ямами и аморфных пленок сопряженных полимеров [13,14]. В то же время полупроводниковые наночастицы, включая оксиды металлов, являются наиболее подходящими средами для обеспечения условий однородной дисперсии и для более эффективного переноса заряда в композитных (органика-неорганика) материалах [15–17].

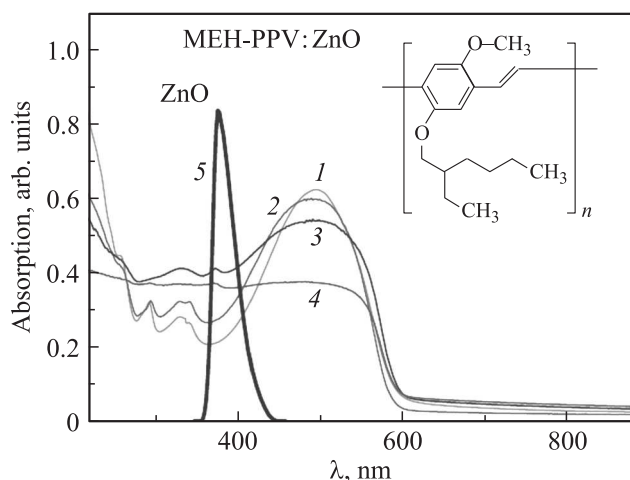
В недавних работах нами были получены и исследованы композитные пленки и светоизлучающие полевые транзисторы на основе широко используемого в полимерной оптоэлектронике полимера — poly[2-methoxy,5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (МЕН-PPV) и наночастиц окиси цинка (ZnO) [15,18]. Было показано, что внедрение наночастиц ZnO в полимерную матрицу приводит к значительной трансформации спектров ФЛ (вплоть до эмиссии белого цвета), а также к резкому возрастанию подвижности носителей заряда в таких структурах, вплоть до значений  $\sim 1.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  и  $\sim 1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  для электронов и дырок соответственно. Следует отметить, что процессы излучательной рекомбинации носителей в системах типа полимер-неорганические наночастицы изучены в настоящее время достаточно подробно [1,2,15,18], в то время как роль процессов безизлучательной передачи энергии и применимость теории Ферстера для их описания в таких системах исследованы до сих пор недостаточно. Эти вопросы обсуждалась ранее в работе [19], где в матрицу полимера МЕН-PPV вводились частицы ZnO микронных размеров. В случае композитов МЕН-PPV с наночастицами ZnO характер зависимостей интенсивности и спектров ФЛ от соотношения концентраций компонентов, а также температуры не были исследованы. Следует отметить, что безизлучательный механизм передачи энергии в таких композитных системах является энергетически

более выгодным, так как в этих материалах донорные и акцепторные составляющие композита распределены по всему объему образца [13,20]. В то же время, как было показано в работе [11], в случае сопряженных полимеров, из-за неопределенности во взаимном расположении компонентов и диффузии экситонов вдоль полимерных цепочек, теория Ферстера не всегда точно описывает оптические свойства композитных материалов. В ряде исследований сообщалось о наблюдении в сопряженных полимерах скорости передачи энергии отличной от предсказанной теорией Ферстера с учетом диполь-дипольного взаимодействия, и что характер зависимости  $K_T(r)$  может определяться геометрией взаимодействий (диполь-дипольных, диполь-поверхностных или поверхностно-поверхностных) [11,19,21]. Учитывая, что изменение характера спектров эмиссии в зависимости от соотношения концентраций компонентов и температуры имеют решающее значение для работы многих оптоэлектронных приборов на основе нанокompозитных материалов, в том числе белых светодиодов, их исследование является важной задачей для предсказания эмиссионных свойств таких систем.

Целью настоящей работы являлось исследование спектров поглощения и ФЛ композитных пленок МЕН-PPV : ZnO в интервале температур 90–287 К в зависимости от концентрации наночастиц ZnO и температуры. Рассмотрена динамика изменения интенсивности линий, а также вида спектров ФЛ, относящихся к МЕН-PPV, эксиплексным состояниям и ZnO с ростом концентрации ZnO и уменьшением температуры. Рассмотрены возможные механизмы переноса энергии в композитных системах полимер-неорганические наночастицы.

## 2. Объекты и методы исследования

В работе исследовались оптические и электрические свойства пленок композитов на основе растворимого сопряженного полимера — poly[2-methoxy,5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (МЕН-PPV),  $(C_{18}H_{28}O_2)_n$ , молекулярная масса,  $M_w \sim 4-7 \cdot 10^4$ , ширина запрещенной зоны,  $E_g \sim 2.24 \text{ eV}$ , и наночастиц окиси цинка (ZnO) диаметром  $\sim 50-70 \text{ nm}$ ,  $E_g \sim 3.3 \text{ eV}$ . Структура молекулы полимера МЕН-PPV приведена на вставке к рис. 1. Полимер МЕН-PPV и наночастицы ZnO, используемые в наших экспериментах, были приобретены в Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной обработки. В процессе изготовления образцов полимер МЕН-PPV растворяли в хлороформе, в котором также готовили коллоидный раствор наночастиц ZnO. Полученные растворы смешивали и после обработки ультразвуком в течение 8–10 min ( $f \sim 22 \text{ kHz}$ ) 20% раствор полимера МЕН-PPV с наночастицами ZnO в хлороформе наносился на кварцевые подложки с последующим высушиванием при 80°С в течение 20–30 min в атмосфере азота. Толщина слоев оценивалась по результатам исследова-



**Рис. 1.** Спектры поглощения пленок МЕН-PPV и МЕН-PPV : ZnO при различной концентрации наночастиц ZnO (wt.%): 1 — 0; 2 — 17; 3 — 33; 4 — 50; 5 — спектр ФЛ наночастиц ZnO. Толщина пленок  $\sim 0.6 \mu\text{m}$ . Вставка: химическая структура МЕН-PPV.

ний пленок с помощью атомно-силового микроскопа и составляла  $\sim 0.6 \mu\text{m}$ . Содержание частиц ZnO в композитах составляло  $\sim 0-50 \text{ wt.}\%$ . Исследования спектров поглощения композитных пленок проводились с использованием спектрометра Cary-50 (Varian). Спектры ФЛ пленок композитов МЕН-PPV : ZnO исследовались с помощью установки на основе зеркального монохроматора SPM-2, в диапазоне  $\lambda \sim 300-830 \text{ nm}$  при спектральном разрешении от 0.5 до 5 nm. Для возбуждения ФЛ использовался импульсный ультрафиолетовый азотный лазер ЛГИ-21 с длиной волны излучения 337.1 nm, плотностью энергии в импульсе более  $10^{-4} \text{ J/cm}^2$  и длительностью импульса  $\sim 10^{-8} \text{ s}$ . На выходе SPM-2 спектры ФЛ регистрировались в спектральном диапазоне  $\lambda \sim 300-830 \text{ nm}$ , с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-136 при  $300^\circ \text{ K}$ . Разрешающая способность всей установки составляла  $\sim 2 \text{ nm}$ . Измерения в диапазоне 297–90 K проводились с помощью оптического криостата со стабилизацией температуры optCRYO198. Для исследования кинетики ФЛ пленок МЕН-PPV : ZnO использовались запоминающие цифровые осциллографы TEKTRONIX TDS 2002B и АСК-3106.

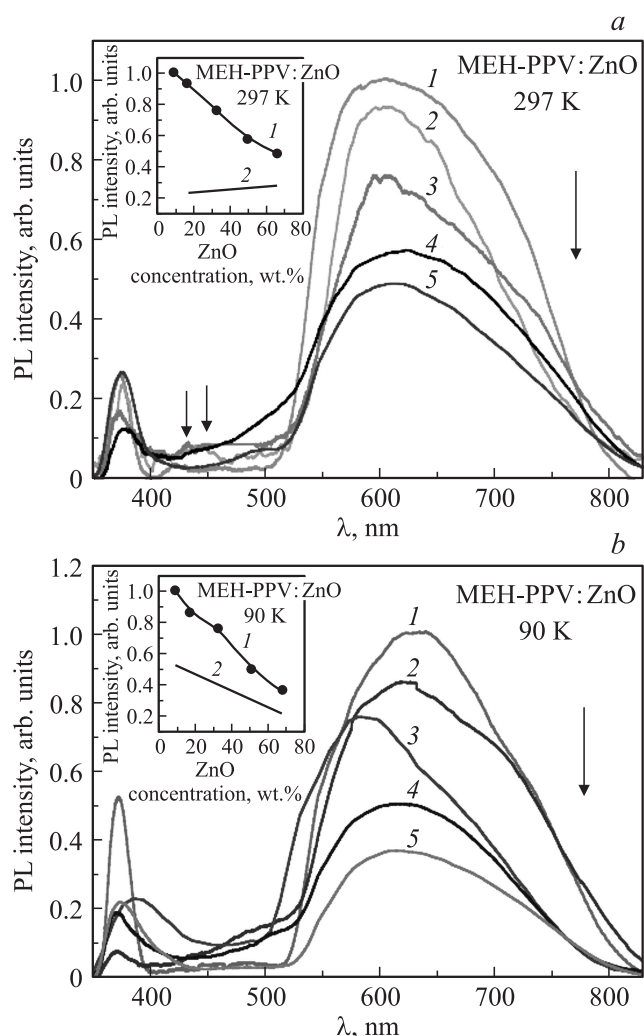
### 3. Результаты и обсуждение

Согласно теории [14], скорость как излучательной, так и безизлучательной передачи энергии в гибридных (органика–неорганика) системах полностью определяется спектральными свойствами отдельных компонентов таких материалов. Таким образом, вид спектров поглощения и ФЛ отдельных компонентов композитов определяют особенности передачи энергии между взаимодействующими компонентами композитной системы. На рис. 1 приведены спектры поглощения пленок МЕН-PPV

и МЕН-PPV : ZnO при различных концентрациях наночастиц ZnO: 0; 17; 33; 50 wt.%, измеренные при 297 K. Там же показан спектр ФЛ наночастиц ZnO. Как видно из рис. 1, спектры поглощения акцепторной компоненты композита (МЕН-PPV) и спектр ФЛ донорной компоненты (ZnO) разнесены по энергии, но перекрываются, что создает предпосылки для передачи энергии между компонентами. Спектры поглощения, как пленки чистого МЕН-PPV, так и композитных пленок МЕН-PPV : ZnO с концентрацией ZnO  $\sim 17$  и  $\sim 33 \text{ wt.}\%$  имеют максимумы при  $\lambda \sim 500 \text{ nm}$ . Введение наночастиц ZnO в матрицу полимера МЕН-PPV приводит к уменьшению интенсивности пика поглощения в композитных пленках в области  $\lambda \sim 500 \text{ nm}$  по отношению к поглощению в МЕН-PPV, что подтверждает наличие взаимодействия между молекулами полимера МЕН-PPV и наночастицами ZnO. Этот эффект наиболее ярко выражен для образца МЕН-PPV : ZnO с концентрацией ZnO  $\sim 50 \text{ wt.}\%$ , для которого наблюдается трансформация максимума в спектре поглощения в ступеньку.

Спектры ФЛ пленок МЕН-PPV : ZnO с различной концентрацией наночастиц ZnO, измеренные при 297 K, показаны на рис. 2, а. Как видно из рис. 2, а, при введении в полимерную матрицу наночастиц ZnO в спектре ФЛ наряду с широкой полосой с диапазоне  $\lambda \sim 500-700 \text{ nm}$ , соответствующей спектру излучения полимерной матрицы, появляется пик ФЛ при  $\lambda \sim 374 \text{ nm}$ , связанный с ФЛ наночастиц ZnO. Наряду с этими основными пиками ФЛ для образцов МЕН-PPV : ZnO с относительно небольшой концентрацией ZnO ( $\sim 17 \text{ wt.}\%$ ) в спектральном диапазоне  $\sim 400-530 \text{ nm}$  наблюдается ряд слабых пиков ФЛ при  $\sim 430 \text{ nm}$  ( $\sim 2.88 \text{ eV}$ ) и  $\sim 450 \text{ nm}$  ( $\sim 2.75 \text{ eV}$ ), которые отсутствовали в спектрах ФЛ отдельных компонентов композита. Эти особенности спектров ФЛ композитных пленок были исследованы ранее в нашей работе [15]. По аналогии с [15] мы связываем эти дополнительные линии с эмиссией от „эксиплексных“ состояний — комплексов с переносом заряда, формируемых в системе полимер МЕН-PPV–наночастицы ZnO. Формирование комплексов с переносом заряда в композитных пленках МЕН-PPV : ZnO также подтверждается сдвигом максимума поглощения при  $\lambda \sim 490 \text{ nm}$  в красную область (энергия сдвига  $\sim 0.1 \text{ eV}$ ) для пленок МЕН-PPV : ZnO по сравнению с МЕН-PPV (рис. 1).

Как показано на рис. 2, а и вставке к рис. 2, а, интенсивность и вид спектров ФЛ композитных пленок МЕН-PPV : ZnO при 297 K зависят от концентрации введенных в них наночастиц ZnO. В частности, с ростом концентрации наночастиц ZnO интенсивность пика ФЛ, связанного с донорной составляющей (ZnO) возрастает. В то же время как интенсивность пика ФЛ, связанного с акцепторной составляющей композита (МЕН-PPV), снижается, что может быть связано с механизмом как излучательной, так и безизлучательной передачи энергии от наночастиц к полимерным молекулам. Как было показано в работе [15], при относительно малых концентрациях наночастиц ZnO значительная их часть



**Рис. 2.** *a*) Спектры ФЛ пленок MEH-PPV : ZnO при 297 K при различной концентрации наночастиц ZnO (wt.%): 1 — 9; 2 — 17; 3 — 33; 4 — 50; 5 — 67. Вставка: изменение интенсивности пиков ФЛ при  $T = 297$  K с ростом концентрации наночастиц ZnO при  $\sim 600$  nm (1) и  $\sim 374$  nm (2); *b*) Спектры ФЛ пленок MEH-PPV : ZnO при 90 K при различной концентрации наночастиц ZnO (wt.%): 1 — 9; 2 — 17; 3 — 33; 4 — 50; 5 — 67. Вставка: изменение интенсивности пиков ФЛ при  $T = 90$  K с ростом концентрации наночастиц ZnO при  $\sim 600$  nm (1) и  $\sim 374$  nm (2).

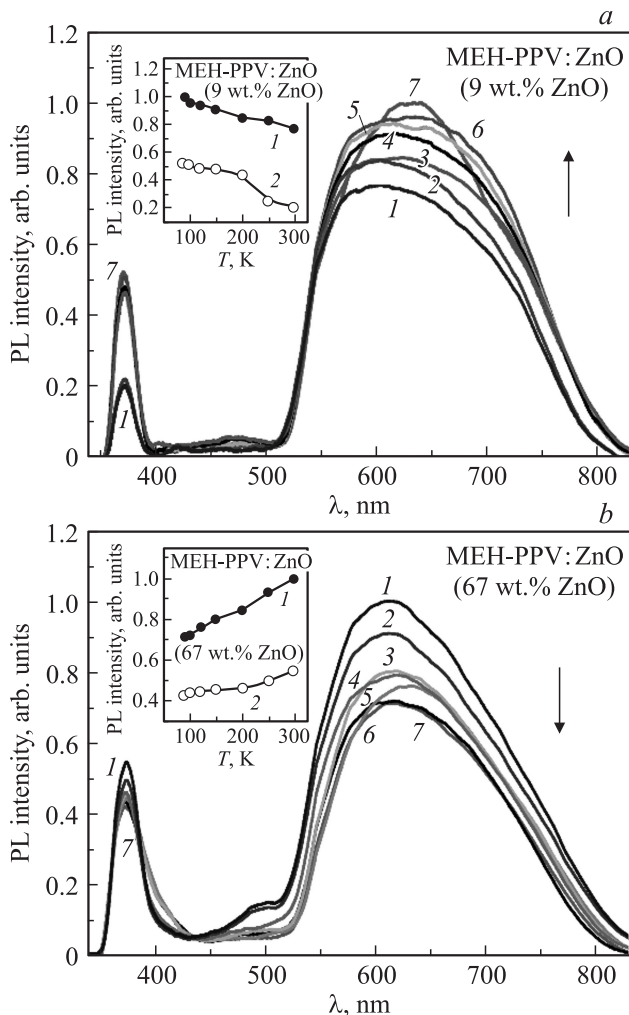
участвует в формировании „эксиплексных“ состояний с фрагментами полимерных молекул. При высоких концентрациях наночастиц ZnO количество таких взаимодействующих частиц резко падает, что проявляется в исчезновении „эксиплексных“ линий в спектре ФЛ композита и в росте интенсивности ФЛ относящейся к ZnO, что коррелирует с экспериментальными данными, приведенными на рис. 2, *a*. Рост концентрации наночастиц ZnO приводит также к небольшому смещению положения основных максимумов ФЛ композитов, относящихся к эмиссии ZnO и MEH-PPV, в сторону ИК-области. Это свидетельствует об эффективной связи между донорным

и акцепторным компонентами композита, которая может осуществляться посредством как излучательного, так и безизлучательного механизма передачи энергии.

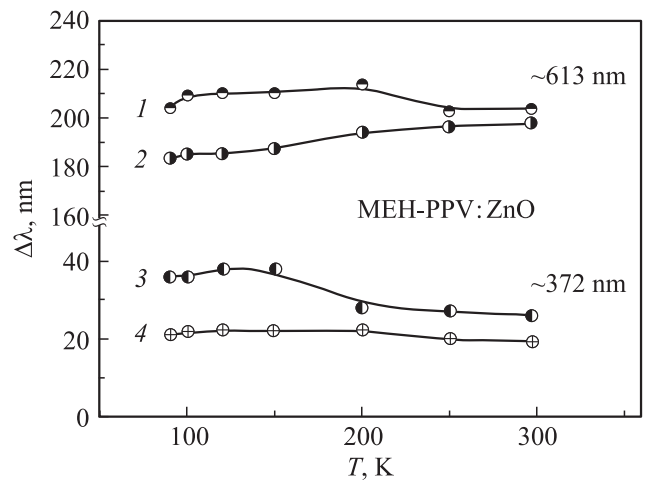
Важная информация о механизме передачи энергии и взаимодействии между компонентами в композитной системе MEH-PPV : ZnO, состоящей из неорганического донора и органического акцептора, может быть получена при анализе спектров ФЛ пленок MEH-PPV : ZnO с различной концентрацией наночастиц ZnO, измеренных при низкой температуре (рис. 2, *b* и вставка к рис. 2, *b*). Как показано на рис. 2, *b*, спектры ФЛ композитных пленок MEH-PPV : ZnO при температуре 90 K в основном сохраняют поведение составляющих ее органической и неорганической компонент. Для образцов с относительно небольшой концентрацией ZnO ( $\sim 9$ –17 wt.%) при понижении температуры с 297 до 90 K наблюдается значительный (более 50%) рост интенсивности ФЛ, относящейся к обоим компонентам композита (рис. 2, *b*, кривые 1 и 2). При этом максимум экситонной эмиссии от сопряженного полимера-акцептора при понижении температуры сдвигается в красную область спектра от  $\sim 608$  nm ( $\sim 2.04$  eV) при 297 K до  $\sim 635$  nm ( $\sim 1.95$  eV) при 90 K. Интенсивность ФЛ, соответствующей „эксиплексным“ состояниям при 90 K, также возрастает по сравнению с данными для тех же образцов при 297 K. При увеличении концентрации наночастиц ZnO до  $\sim 50$ –67 wt.% наблюдается падение („гашение“) интенсивности ФЛ как от обоих компонентов композита, так и от „эксиплексных“ состояний (вставка к рис. 2, *b*, рис. 2, *b*, кривые 4 и 5). При этом наблюдалось небольшое сужение полуширины пика ФЛ сопряженного полимера (MEH-PPV) с ростом концентрации наночастиц ZnO как при 297 K (от  $\sim 200$  nm до  $\sim 189$  nm), так и при 90 K (от  $\sim 196$  nm до  $\sim 180$  nm) для образцов с  $\sim 9$  wt.% и 67 wt.% наночастиц ZnO соответственно. На рис. 3 представлена динамика изменения спектров ФЛ пленок MEH-PPV : ZnO с концентрацией наночастиц ZnO  $\sim 9$  wt.% (*a*) и  $\sim 67$  wt.% (*b*) при понижении температуры от 297 K до 90 K. На вставках к рис. 3, *a*, *b* показано изменение интенсивности пиков ФЛ с изменением температуры при  $\sim 613$  nm (1) и  $\sim 374$  nm (2). Как следует из рис. 3, *a*, *b* и вставок к ним, характер температурных зависимостей спектров ФЛ для образцов MEH-PPV : ZnO с малой и большой концентрацией наночастиц ZnO отличается значительно. В случае малых концентраций наночастиц интенсивность ФЛ от обоих компонентов композита растет с понижением температуры (рис. 3, *a*), тогда как для образцов с большой концентрацией наночастиц ZnO наблюдается падение интенсивности ФЛ от обоих компонент с уменьшением температуры образцов (рис. 3, *b*). При этом, как видно из рис. 4, с уменьшением температуры для образца с высокой концентрацией наночастиц ZnO ( $\sim 67$  wt.%) наблюдалось небольшое уменьшение полуширины линии ФЛ соответствующей излучению полимера и слабый рост полуширины линии ФЛ соответствующей излучению наночастиц ZnO, тогда как для образца с малой

концентрацией наночастиц ZnO (~ 9 wt.%) эти параметры менялись незначительно. Аналогичные результаты были получены и для других образцов с близкими концентрациями наночастиц ZnO.

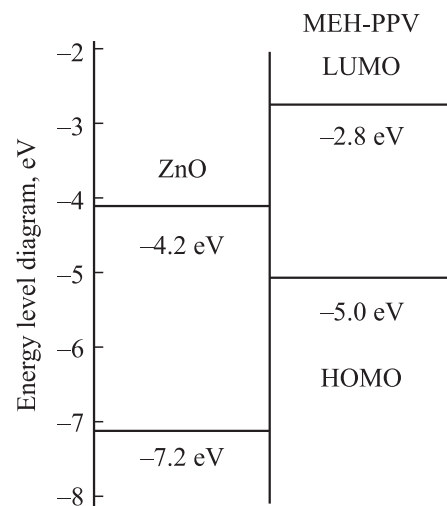
Наблюдаемое при росте концентрации наночастиц ZnO и при понижении температуры смещение максимумов спектров ФЛ полимера МЕН-PPV в красную область спектра можно связать с ростом упорядочения полимерных материалов при понижении температуры. При этом возрастает степень упорядоченности полимерных цепей, что приводит к росту степени делокализации электронов и уменьшению энергии  $\pi-\pi$  переходов [22]. Рост интенсивности ФЛ, относящейся к пику излучения полимера МЕН-PPV, наночастиц ZnO а также эксиплексных состояний при понижении температуры в образцах с малым содержанием наночастиц ZnO, на наш взгляд, связан с возрастанием при низких температурах



**Рис. 3.** Спектры ФЛ пленок МЕН-PPV : ZnO с концентрацией наночастиц ZnO ~ 9 wt.% (a) и ~ 67 wt.% (b) при различных температурах (K): 1 — 297; 2 — 250; 3 — 200; 4 — 150; 5 — 120; 6 — 100; 7 — 90. Вставки: изменение интенсивности пиков ФЛ с изменением температуры при ~ 613 nm (1) и ~ 374 nm (2).



**Рис. 4.** Зависимости полуширины линии ФЛ пленок МЕН-PPV : ZnO от температуры для компонент композита: МЕН-PPV при ~ 613 nm — кривые 1 (9 wt.%) и 2(67 wt.%) и наночастиц ZnO при ~ 372 nm — кривые 3 (67 wt.%) и 4 (9 wt.%).



**Рис. 5.** Энергетическая диаграмма системы МЕН-PPV : ZnO.

квантового выхода ФЛ структуры МЕН-PPV : ZnO, энергетическая диаграмма которой показана на рис. 5. Квантовый выход зависит от соотношения скоростей излучательной и безизлучательной рекомбинации носителей заряда. При низких температурах скорость безизлучательной рекомбинации заметно падает, что увеличивает время жизни возбужденных состояний, ответственных за излучательные переходы, приводя к росту интенсивности ФЛ.

Приведенное выше объяснение в определенной степени подтверждается проведенными нами исследованиями времен релаксации возбужденных состояний,  $\tau$ , в пленках чистого МЕН-PPV и композитов МЕН-PPV : ZnO (концентрация наночастиц ZnO ~ 33 wt.%). Нами была исследована кинетика ФЛ этих пленок из анализа за-



всимостей:  $I_{PL} \sim e^{-t/\tau}$ . Полученные значения  $\tau$  показывают, что время жизни возбужденных состояний чистого МЕН-PPV в максимуме спектра ФЛ ( $\lambda \sim 570$  nm) составляет  $\tau \sim 2.7 \mu s$ , что в  $\sim 1.5$  больше,  $\tau$  носителей заряда в максимуме спектра ФЛ композитной пленки МЕН-PPV : ZnO с ZnO  $\sim 33$  wt.% ( $\tau \sim 1.8 \mu s$ ). При этом  $\tau$  носителей заряда при  $\lambda \sim 360$  nm, относящейся к ФЛ наночастиц ZnO, составило  $\sim 0.16 \mu s$ . Это указывает на то, что время жизни возбужденных состояний снижается при введении в матрицу сопряженного полимера МЕН-PPV наночастиц ZnO, что приводит к росту концентрации дефектов в полимерной цепи МЕН-PPV, а также к усилению роли безизлучательных процессов передачи энергии между компонентами в композитной системе полимер-неорганические наночастицы.

Наиболее интересным, на наш взгляд, результатом является эффект падения интенсивности ФЛ при понижении температуры в образцах МЕН-PPV : ZnO с большой (более 50 wt.%) концентрацией наночастиц ZnO. Динамика изменения спектров ФЛ в таких композитных пленках на основе полупроводникового полимера МЕН-PPV и наночастиц ZnO при увеличении их концентрации и при понижении температуры качественно коррелирует со свойствами композитов на основе МЕН-PPV и микрочастиц ZnO, описанными в работе [19]. Наблюдаемый эффект указывает на резкое увеличение вклада безизлучательных процессов передачи энергии в таких системах. В работе [19] было показано, что подобное поведение спектров ФЛ в образцах с большой концентрацией ZnO соответствует механизму Ферстера для описания процессов безизлучательного переноса энергии с учетом влияния диполь-дипольного взаимодействия. В нашем случае, возможно, необходимо учитывать также влияние диполь-поверхностного взаимодействия, которое в ряде случаев обеспечивает значительно лучшее описание таких результатов в рамках теории Ферстера по сравнению диполь-дипольным взаимодействием [19,21]. Это может быть связано с конечными нанометровыми размерами используемых нами наночастиц ZnO (50–70 nm) и с возможностью образования их агломератов (100–150 nm), что на 1–2 порядка больше, чем типичные размеры молекул МЕН-PPV (1–10 nm) [23]. При этом донорно-акцепторные пары можно рассматривать, как бесконечные плоскости ZnO взаимодействующие с молекулярными диполями МЕН-PPV. При этом безизлучательная передача энергии от неорганического донора к органическому акцептору в нанокompозите МЕН-PPV : ZnO должна быть столь же эффективной, как и другие каналы релаксации возбужденных молекул ZnO даже при относительно небольших концентрациях акцепторных молекул МЕН-PPV. Детали механизма передачи энергии в композитных системах с большой концентрацией наночастиц ZnO, а также процессы релаксации связанные с комплексами с переносом заряда, образующимися на границе полимер-неорганические наночастицы, требуют, на наш взгляд, дальнейших исследований при более низких температурах.

#### 4. Заключение

Исследованы спектры поглощения и ФЛ композитных пленок МЕН-PPV : ZnO в зависимости от концентрации наночастиц ZnO и температуры. Показано, что с возрастанием концентрации наночастиц ZnO при 297 K происходит падение интенсивности линий ФЛ композита относящихся к МЕН-PPV, в то время как интенсивность линий ФЛ относящихся к ZnO возрастает. При малых концентрациях наночастиц ZnO при понижении температуры наблюдается рост интенсивности линий ФЛ связанных с МЕН-PPV и ZnO, в то время как при больших концентрациях ZnO интенсивность ФЛ этих линий падает. При этом наблюдается небольшой сдвиг максимума ФЛ в ИК область и сужение ширины линии ФЛ композита, относящейся к МЕН-PPV как с понижением температуры, так и с ростом концентрации ZnO. Динамика изменения спектров ФЛ в композитных пленках на основе полупроводникового полимера МЕН-PPV и наночастиц ZnO при увеличении их концентрации и при понижении температуры соответствует механизму Ферстера для описания процессов безизлучательного переноса энергии с учетом влияния диполь-дипольного и, возможно, диполь-поверхностного взаимодействия. Понимание механизмов излучательного и безизлучательного переноса энергии является ключевым фактором для предсказания люминесцентных свойств композитных материалов, используемых в оптоэлектронных приборах, в частности, в белых органических светодиодах.

#### Список литературы

- [1] T.A. Skotheim, J.R. Reynolds / Handbook of Conducting Polymers. 3rd ed. V. 1–2. CRC Press, N. Y. (2007). P. 1949.
- [2] M. Sessolo, H. Bolink. Adv. Mater. **23**, 1829 (2011).
- [3] N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan, U. Banin. Science **295**, 1506 (2002).
- [4] Y. Li, A. Rizzo, R. Cingolani, G. Gigli. Adv. Mater. **18**, 2545 (2006).
- [5] V.C. Sunder, H.J. Eisler, T. Dong, Y. Chan, E.L. Thomas, M.G. Bawendi. Adv. Mater. **16**, 2137 (2004).
- [6] W.H. Huynh, J.J. Dittmer, A.P. Alivisatos. Science **295**, 2425 (2002).
- [7] N. Cho, K.R. Choudhury, R.B. Thapa, Y. Sahoo, T. Ohulchansky, A.N. Cartwright, K.S. Lee, P.N. Prasad. Adv. Mater. **19**, 232 (2007).
- [8] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, V.N. Petrov, A.N. Titkov. Organ. Electron. **12**, 1285 (2011).
- [9] G. Heliotis, P.N. Stavrinou, D.D.C. Bradley, E. Gu, C. Griffin, C.W. Jeon, M.D. Dawson. Appl. Phys. Lett. **87**, 103 505 (2005).
- [10] Th. Forster. Ann. Phys. **437**, 55 (1948).
- [11] J. Cabanillas-Gonzalez, A.M. Fox, J. Hill, D.D.C. Bradley. Chem. Mater. **16**, 4705 (2004).
- [12] L.M. Herz, C. Silva, R.H. Friend, R.T. Phillips, S. Setayesh, S. Becker, D. Marsitsky, K. Mullen. Phys. Rev. B **64**, 195 203 (2001).
- [13] G. Heliotis, G. Itskos, R. Murray, M.D. Dawson, I.M. Watson, D.D.C. Bradley. Adv. Mater. **18**, 334 (2006).

- [14] D. Basko, G.C. La Rocca, F. Bassani, V.M. Agranovich. *Eur. Phys. J.B* **8**, 353 (1999).
- [15] A.N. Aleshin, E.L. Alexandrova, I.P. Shcherbakov. *J. Phys. D* **42**, 105 108 (2009).
- [16] A.N. Aleshin, E.L. Alexandrova, I.P. Shcherbakov. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **51**, 33 202 (2010).
- [17] А.А. Ващенко, В.С. Лебедев, А.Г. Витухновский, Р.Б. Васильев, И.Г. Саматов. *Письма в ЖЭТФ* **96**, 118 (2012).
- [18] А.Н. Алешин, И.П. Щербаков, Ф.С. Федичкин, П.Е. Гусakov. *ФТТ* **54**, 2388 (2012).
- [19] A.A.R. Neves, A. Camposeo, R. Cingolani, D. Pisignano. *Adv. Func. Mater.* **18**, 751 (2008).
- [20] T.Q. Nguyen, I.B. Martini, J. Liu, B.J. Schwartz. *J. Phys. Chem. B* **104**, 237 (2000).
- [21] V. Bulovic, A. Shoustikov, M.A. Balbo, E. Bose, V.G. Kozlov, M.E. Thompson, S.R. Forrest. *Chem. Phys. Lett.* **287**, 455 (1998).
- [22] A.K. Sheridan, J.M. Lupton, I.D.W. Samuel, D.D.C. Bradley. *Synthetic Metals* **111–112**, 531 (2000).
- [23] J.K. Grey, D.Y. Kim, B.C. Norris, W.L. Miller, P.F. Barbara. *J. Chem Phys. B* **110**, 25 568 (2006).