

12,13

Особенности переноса энергии в нанокompозитных пленках на основе полупроводникового полимера МЕН-PPV и наночастиц ZnO

© О.П. Чикалова-Лузина, А.Н. Алешин, И.П. Щербаков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: o_chikalova@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 сентября 2014 г.)

Теоретически рассмотрены особенности поведения спектров фотолюминесценции полимерной матрицы МЕН-PPV при изменении концентрации доноров энергии - наночастиц ZnO. На основании теории Ферстера был выполнен теоретический анализ процесса безызлучательного переноса энергии в такой нанокompозитной системе, вычислена интенсивность фотолюминесценции матрицы для различных концентраций наночастиц. Проведено сравнение результатов вычислений с экспериментальными данными, полученными для нанокompозитных пленок МЕН-PPV:ZnO. Показано соответствие характера расчетной и экспериментальной зависимостей интенсивности фотолюминесценции от концентраций наночастиц. Обсуждаются возможные причины количественных различий, связанные с особенностями безызлучательного переноса энергии в композитных системах полимер-неорганические наночастицы, которые могут обуславливать наблюдаемые эффекты.

1. Введение

Исследование электрических и оптических свойств гибридных (органика-неорганика) нанокompозитных материалов вызывает все возрастающий интерес в мире в связи с использованием таких полифункциональных материалов при разработке новых эффективных светоизлучающих диодов для видимого, инфракрасного и белого спектральных диапазонов [1], солнечных элементов [2] и светоизлучающих транзисторов [3]. Важным, но до конца не изученным вопросом в этой области остается выяснение механизмов взаимодействия между органической и неорганической фазами в таких нанокompозитных системах, которое может осуществляться как путем излучательной, так и безызлучательной передачи энергии, а также с участием обоих этих процессов [4]. Проведение детального экспериментального и теоретического анализа механизмов переноса энергии в композитных (полимер-наночастицы) пленках необходимо для объяснения экспериментальных спектров фото- и электролюминесценции таких систем при различных соотношениях концентраций компонент и температурах. С целью повышения эффективности светоизлучающих органических приборов в ведущих лабораториях по органической электронике ведутся интенсивные исследования в этом направлении.

Механизм безызлучательного переноса энергии в гибридных (органика-неорганика) системах исследовался в ряде теоретических работ. Высокая эффективность безызлучательного переноса энергии в таких системах была показана в работах Аграновича с соавторами, обобщенных в обзоре [5]. В рамках электродинамической модели взаимодействия излучающего диполя с поглощающей средой был выполнен анализ механизма переноса энер-

гии от полупроводниковой квантовой точки к органической матрице, а также от полупроводниковой квантовой ямы к слою органического полимера. Другой теоретический подход, основанный на квантовомеханической теории Ферстера [6], был использован для анализа механизма переноса энергии в нанокompозитных системах в работе Ващенко с соавторами [7]. Теория Ферстера была разработана для описания безызлучательного переноса энергии в молекулярных системах в рамках диполь-дипольного приближения кулоновского взаимодействия электронов донора и акцептора. В рамках этой теории была показана сильная зависимость скорости переноса энергии от расстояния между донором энергии и акцептором. [6] В последнее десятилетие на основе модели Ферстера было выполнено теоретическое рассмотрение переноса энергии между квантовыми точками [8–11], а также между квантовой точкой и биомолекулой [12]. В работе Ващенко с соавторами [7] была вычислена скорость переноса энергии экситонного возбуждения от органических молекул Alq₃ и TPD к слою квантовых точек CdSe/CdS и найдена сильная зависимость скорости переноса от радиуса квантовой точки и толщины ее оболочки. С использованием экспериментальных данных этими авторами была проведена оценка оптимального расстояния между слоем квантовых точек и областью *p-n*-перехода светодиода, где происходит образование экситонов в органических молекулах.

Новая модель переноса энергии в смесях красителя и полимера, в которых полимерная матрица является донором энергии, а молекулы красителя — акцепторами, была предложена в работе [13]. Авторы работы [13] предположили, что перенос энергии происходит вследствие интегрального взаимодействия точечного диполя акцептора с поверхностным или объемным распределе-

нием диполей доноров, расположенных в окрестности акцептора. Эта модель, названная авторами диполь-поверхностной, была использована для анализа переноса энергии в композитной системе, в которой микрочастицы ZnO — доноры и молекулы полимера МЕН-PPV — акцепторы внедрены в инертную полимерную матрицу (PMMA) [14]. Исследование поведения спектров фотолюминесценции в композитных пленках МЕН-PPV, содержащих наночастицы ZnO, при различных соотношениях компонентов и температурах было проведено недавно в работе [15]. Следует отметить, что в настоящее время особенности безызлучательного переноса энергии в композитных системах (органика-неорганика), состоящих из полупроводниковых полимеров и полупроводниковых квантовых точек, рассмотрены не достаточно детально, и теория переноса энергии в таких системах требует дальнейшего развития. В частности, нет полной ясности в описании процесса переноса энергии в таких системах при учете как диполь-дипольных, так и, возможно, диполь-поверхностных взаимодействий.

В настоящей работе рассмотрены особенности поведения спектров фотолюминесценции полимерной матрицы МЕН-PPV при изменении концентрации доноров энергии — наночастиц ZnO. На основании теории Ферстера был выполнен теоретический анализ процессов безызлучательного переноса энергии в этой нанокompозитной системе и вычислена интенсивность фотолюминесценции матрицы для различных концентраций наночастиц. Проведено сравнение результатов вычислений с экспериментальными данными, полученными для нанокompозита МЕН-PPV:ZnO в работе [15]. Показано соответствие характера расчетной и экспериментальной зависимостей интенсивности фотолюминесценции от концентраций наночастиц ZnO. Обсуждаются возможные причины количественных различий, связанные с особенностями безызлучательного переноса энергии в композитных системах полимер-неорганические наночастицы, которые могут обуславливать наблюдаемые эффекты.

2. Теоретическая модель переноса энергии

В исследуемой нанокompозитной системе МЕН-PPV:ZnO наночастицы ZnO являются донорами энергии, а хромофорные группы МЕН-PPV — акцепторами. Анализ процессов безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения наночастиц ZnO следует начинать с определения скорости переноса энергии от одиночного донора к одиночному акцептору энергии. В рамках модели диполь-дипольного приближения кулоновского взаимодействия электронов донора и акцептора выражение для скорости переноса энергии k_{D-A} в одной донорно-акцепторной паре может быть записано как [6]

$$k_{D-A} = 1/\tau_D (R_0/R)^6, \quad (1)$$

где τ_D — время жизни возбужденного состояния донора в отсутствие акцептора, R_0 определяется выражением

$$(R_0)^6 = 5.86 (\eta_D/n^4) \int F(\tilde{\nu})\varepsilon(\tilde{\nu}) (1/\tilde{\nu}^4) d\tilde{\nu}. \quad (2)$$

Здесь η_D — квантовый выход фотолюминесценции донора, n — показатель преломления среды, $F(\tilde{\nu})$ — спектр фотолюминесценции донора, нормированный по площади на единицу, $\varepsilon(\tilde{\nu})$ — молярная десятичная экстинкция акцептора энергии, $\tilde{\nu}$ — частота в cm^{-1} [16]. В системе, где имеется несколько акцепторов, скорость переноса энергии одного возбужденного донора определяется суммой скоростей переноса между донором и одним акцептором — по всем акцепторам [16]. Поскольку в рассматриваемой нами нанокompозитной системе акцепторами энергии являются хромофоры полимерной матрицы (МЕН-PPV), при вычислении скорости переноса энергии от одной фотовозбужденной наночастицы ZnO к матрице суммирование скоростей переноса энергии по всем акцепторам следует заменить интегрированием по объему образца скорости переноса в одной донорно-акцепторной паре

$$k_{D-A}^{tot} = \int_{R_{min}}^{R_{max}} k_{D-A} n_A 4\pi R^2 dR, \quad (3)$$

где n_A — концентрация хромофоров в исходной (чистой) полимерной матрице, R_{min} — минимальное расстояние между донором и акцептором, определяемое их размерами, R_{max} — максимальное расстояние между донором и акцептором определяется размером нанокompозитной системы; при этом: $R_{max} \gg R_{min}$. Принимая во внимание (1), выражение (3) можно привести к виду

$$k_{D-A}^{tot} = 4\pi/3 (n_A/\tau_D) (R_0^6/R_{min}^3). \quad (4)$$

Если в полимерную матрицу введено некоторое количество наночастиц ZnO, то необходимо учитывать их общий объем в нанокompозите и соответствующее изменение общего числа хромофоров полимеров. В предположении однородного распределения наночастиц скорость переноса энергии от одного донора ко всем хромофорам можно записать как

$$k_{D-A}^{tot} \approx 4\pi/3 (\bar{n}_A/\tau_D) (R_0^6/R_{min}^3), \quad (5)$$

где \bar{n}_A — концентрация акцепторов, усредненная по объему образца. Если n_D — концентрация наночастиц и v_0 — объем одной наночастицы, $\bar{n}_A = n_A(1 - v_0 n_D)$. Полная вероятность переноса энергии к полимерной матрице, зависит от концентрации фотовозбужденных наночастиц ZnO, определяемой кинетическими уравнениями для компонент нанокompозитной системы. Для стационарного состояния эти уравнения принимают вид

$$G_D - (k_D^r + k_D^{nr})n_D^* - k_{D-A}^{tot}n_D^* = 0, \quad (6)$$

$$G_A + k_{D-A}^{tot}n_D^* - (k_A^r + k_A^{nr})n_A^* = 0, \quad (7)$$

где G_D и G_A — скорости поглощения фотонов донорами и акцепторами, соответственно, n_D^* и n_A^* — концентрации

возбужденных доноров и акцепторов. В уравнении (6) второй член представляет собой излучательную и безызлучательную релаксацию доноров со скоростями k_D^r и k_D^{nr} , соответственно, третий член в этом уравнении и второй член в уравнении (7) дают полную скорость переноса энергии от фотовозбужденных доноров к полимерной матрице. Третий член в уравнении (7) представляет излучательную и безызлучательную релаксацию акцепторов с соответствующими скоростями — k_A^r и k_A^{nr} . Решение этой системы уравнений дает концентрации возбужденных доноров и акцепторов в следующем виде:

$$n_D^* = G_D / ((k_D^r + k_D^{nr}) + k_{D-A}^{tot}). \quad (8)$$

$$n_A^* = (G_A + k_{D-A}^{tot} n_D^*) / (k_A^r + k_A^{nr}). \quad (9)$$

Интенсивность фотолюминесценции органической матрицы определяется стационарной концентрацией возбужденных хромофоров и скоростью их излучательной релаксации как $I_{PL} = k_A^r n_A^*$. Принимая во внимание (8) и (9), можно получить

$$I_{PL} = \eta_A G_D \left(G_A / G_D + (1 + k_D^r / \eta_D k_{D-A}^{tot})^{-1} \right). \quad (10)$$

Здесь η_A и η_D — квантовый выход фотолюминесценции акцепторов и доноров, равные соответственно $\eta_A = k_A^r / (k_A^r + k_A^{nr})^{-1}$ и $\eta_D = k_D^r / (k_D^r + k_D^{nr})^{-1}$.

3. Результаты и обсуждение

Количественные расчеты интенсивности фотолюминесценции органической матрицы I_{PL} в зависимости от концентрации наночастиц выполнены для исследованной экспериментально в работе [15] нанокompозитной системы МЕН-PPV:ZnO, в которой был использован сопряженный полимер МЕН-PPV с молекулярной массой $M_w \sim 4-7 \cdot 10^4$ и наночастицы ZnO диаметром $\sim 50-70$ nm. Измеренные в работе [15] спектры фотолюминесценции пленок МЕН-PPV:ZnO в зависимости от концентрации наночастиц ZnO представлены на рис. 1. Для сравнения с экспериментальными данными были рассчитаны интенсивности фотолюминесценции, I_{PL} , для использованных в эксперименте весовых концентраций наночастиц ZnO, отнесенные к интенсивности при весовой концентрации ZnO, равной 9 wt%. Определенная таким образом относительная интенсивность фотолюминесценции органической матрицы может быть представлена выражением

$$\begin{aligned} I_{PL} / I_{PL}(9\%) &= (G_D / G_D(9\%)) \\ &\times \left(G_A / G_D + (1 + k_D^r / \eta_D k_{D-A}^{tot})^{-1} \right) \\ &\times \left(G_A(9\%) / G_D(9\%) + (1 + k_D^r / \eta_D k_{D-A}^{tot}(9\%))^{-1} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (11)$$

Для получения скорости переноса энергии к полимерной матрице от одного донора k_{D-A}^{tot} , определенной

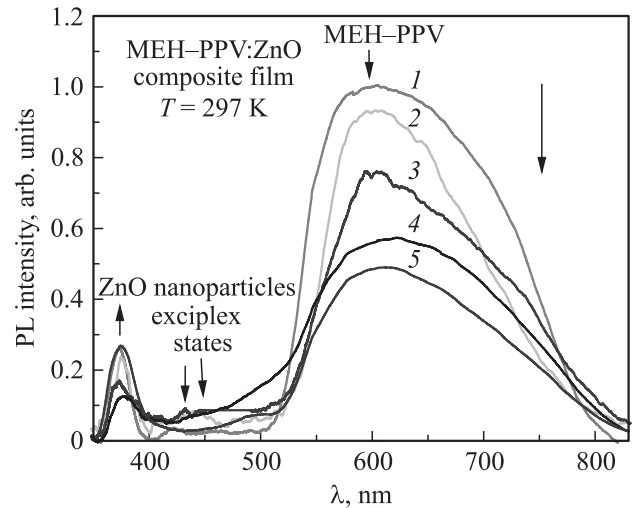


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции пленок МЕН-PPV:ZnO при 297 К при различной концентрации наночастиц ZnO (wt%): 1 — 9, 2 — 17, 3 — 33, 4 — 50, 5 — 67. Толщина пленок $\sim 0.6 \mu\text{m}$.

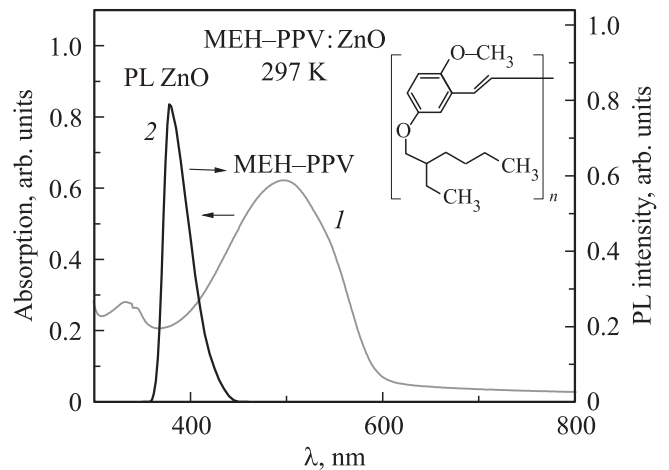


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции наночастиц ZnO (1); спектр поглощения пленки МЕН-PPV (2). Вставка: химическая структура МЕН-PPV.

выражениями (4) и (2), необходимо вычислить интеграл перекрытия спектров $\int F(\tilde{\nu})\epsilon(\tilde{\nu}) (1/\tilde{\nu}^4) d\tilde{\nu}$. В расчете был использован измеренный в работе [15] при $T = 297$ К спектр фотолюминесценции наночастиц ZnO (рис. 2) и молярная экстинкция сопряженного полимера МЕН-PPV, оцененная из данных работы [17] и измеренного спектра поглощения пленки полимера МЕН-PPV [15] (рис. 2). Для значения квантового выхода η_D наночастиц ZnO было принято значение 0.5, для коэффициента преломления среды $n = 1.7$ [18]. Время жизни возбужденного состояния донора в отсутствие акцептора определялось как $\tau_D = \tau_D^r \eta_D$, где излучательное время жизни $\tau_D^r = 400$ ps [19]. Минимальное расстояние между центрами донора и акцептора $R_{\min} \sim r_D$; для r_D принято усредненное значение радиуса использованных

в эксперименте наночастиц, равное 30 nm. Плотность МЕН-PPV принималась равной 1 g/cm^3 , что дает концентрацию хромофоров матрицы $n_A = 2.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [20]. Такие параметры определяют скорость переноса энергии в системе для случая одной наночастицы ZnO в полимерной матрице $k_{D-A}^{\text{tot}} = 1.6 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Это значение находится в хорошем соответствии с численной оценкой времени переноса энергии от полупроводниковой квантовой точки к органической матрице $\tau \leq 20 \text{ ps}$, полученной в работе Аграновича и Баско [21] для параметров, типичных для полупроводников A_2B_6 и органических веществ, используемых в подобных нанокompозитах. Отметим, что в работах Аграновича с соавторами анализ переноса энергии был выполнен в рамках другого теоретического подхода — при использовании макроскопического описания органической среды и микроскопического квантовомеханического описания экситона в квантовой точке [5,16,21]. Скорость излучательной релаксации возбужденного состояния донора, необходимая для вычисления относительной интенсивности фотолюминесценции из выражения (11), определена из соотношения $k_D^r = 1/\tau_D^r = 2.5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Отношение скоростей поглощения фотонов акцепторами и донорами в (11) для каждого состава нанокompозита G_A/G_D определяется сечениями поглощения хромофоров матрицы σ_A и наночастиц ZnO σ_D при длине волны возбуждения ($\lambda = 337 \text{ nm}$) и их концентрациями

$$G_A/G_D = \sigma_A \bar{n}_A / \sigma_D n_D. \quad (12)$$

Значение σ_A , вычисленное из коэффициента поглощения МЕН-PPV [22], $\sigma_A \sim 1.5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. Значение σ_D было оценено из коэффициента поглощения наночастиц ZnO [23] как $\sigma_D \sim 5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$. Оценка показывает, что для рассматриваемой нанокompозитной системы можно принять

$$G_D/G_D(9\%) \approx n_D/n_D(9\%). \quad (13)$$

Результаты вычислений по формуле (11) относительной интенсивности фотолюминесценции органической матрицы МЕН-PPV при различных весовых концентрациях наночастиц ZnO представлены на рис. 3 (кривая 1). Характер найденной зависимости определяется тем фактом, что при увеличении концентрации наночастиц действуют два конкурирующих фактора: 1) уменьшение общего количества хромофоров в матрице, что приводит к уменьшению количества хромофоров, возбужденных прямым поглощением фотонов; 2) увеличение количества доноров, возбужденных прямым поглощением фотонов. При учете того, что вероятность переноса энергии от донора к матрице примерно на два порядка больше вероятности релаксации возбужденного состояния донора за счет излучательной и безызлучательной рекомбинации, практически каждый донор передает энергию возбуждения матрице, что частично компенсирует уменьшение вклада прямого поглощения акцепторами. Полученное в нашем расчете уменьшение

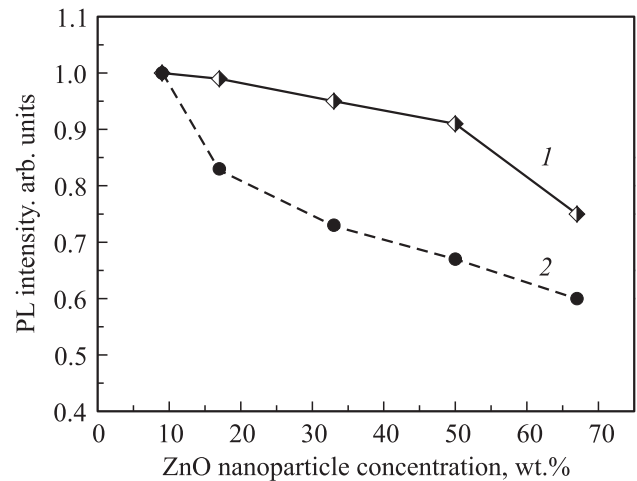


Рис. 3. Результаты вычислений по формуле (11) относительной интенсивности фотолюминесценции органической матрицы МЕН-PPV при различных весовых концентрациях наночастиц ZnO (1); изменение относительной интегральной интенсивности фотолюминесценции органической матрицы МЕН-PPV с ростом концентрации наночастиц ZnO [15] (2). $T = 297 \text{ K}$.

интенсивности фотолюминесценции матрицы является результатом действия этих факторов.

Наряду с расчетной зависимостью относительной интенсивности фотолюминесценции органической матрицы МЕН-PPV от весовых концентраций наночастиц ZnO (кривая 2) на рис. 3 показана относительная интегральная интенсивность фотолюминесценции, определенная из измеренных спектров фотолюминесценции для пленок МЕН-PPV:ZnO, представленных на рис. 1, в зависимости от концентрации наночастиц. Как видно из рис. 3, как расчетная, так и экспериментальная зависимости демонстрируют падение интенсивности фотолюминесценции с увеличением концентрации наночастиц ZnO. Однако имеются количественные различия: уменьшение экспериментальной интенсивности существенно сильнее уменьшения рассчитанной. Это может быть связано с агрегацией наночастиц при их высокой концентрации, а также с „эксиплексными“ состояниями, в формировании которых участвует значительная часть наночастиц при их относительно малых концентрациях [24]. В агрегатах из-за близкого расположения наночастиц может быть существенной миграция энергии возбуждения внутри агрегата до переноса энергии к акцептору. Поскольку с каждым актом миграции конкурирует внутренняя релаксация возбужденной наночастицы, результирующая вероятность переноса к акцептору уменьшается и, следовательно, уменьшается фотолюминесценция матрицы. С „эксиплексными“ состояниями связана фотолюминесценция вне области основного пика, что также уменьшает его интегральную интенсивность. В модель переноса энергии, использованной в нашей работе, эти факторы не были включены. Как было отмечено ранее, наряду с исследованием зависимости спектров фото-

люминесценции полимерной матрицы от концентрации наночастиц в нанокompозитной пленке МЕН-PPV:ZnO, в работе [15] исследовались температурные зависимости этих спектров. При понижении температуры наблюдался значительный рост интенсивности фотолюминесценции. Полученная зависимость может быть связана с зависимостью от температуры интеграла перекрытия $\int F(\tilde{\nu})\varepsilon(\tilde{\nu})(1/\tilde{\nu}^4) d\tilde{\nu}$, а также времени жизни возбужденного состояния τ_D и квантового выхода фотолюминесценции η_D наночастиц ZnO. Кроме того, зависящим от температуры является тушение фотолюминесценции молекулы МЕН-PPV в результате внутримолекулярного переноса энергии [20] и наличия химических дефектов в молекуле [25]. Детальный анализ температурной зависимости интенсивности фотолюминесценции полимерной матрицы нанокompозита МЕН-PPV:ZnO представляет отдельную задачу и будет представлен в следующей работе.

На основании полученных нами результатов важно обсудить особенности различных подходов для описания переноса энергии в композитных системах (органика—неорганика): метода, использованного в нашем анализе (а также в работах [7,20,26]), и подхода, разработанного в [13] и использованного затем в [14]. Известно, что безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между двумя пространственно разделенными квантовыми объектами — донором и акцептором энергии — описывается квантовомеханической теорией возмущений [27]. При этом в качестве энергии возмущения рассматривается энергия кулоновского взаимодействия электронов донора и акцептора. Согласно теории возмущений, скорость переноса энергии определяется матричным элементом энергии взаимодействия, вычисленным с волновыми функциями начальных и конечных состояний донора и акцептора. Ограничиваясь первым (диполь-дипольным) членом разложения по мультиполям энергии кулоновского взаимодействия, Ферстер получил для скорости переноса энергии от одного донора к одному акцептору выражения (1) и (2). Как показано в [16], для системы, в которой имеется один донор и некоторое количество акцепторов, скорость переноса энергии возбуждения донора, равна сумме по всем акцепторам скоростей переноса в одной донорно-акцепторной паре. Для хромофоров полимерной матрицы суммирование сводится к интегрированию по объему композитной системы. Проведенный нами теоретический анализ безызлучательного переноса энергии в нанокompозитной системе МЕН-PPV:ZnO был выполнен в соответствии с этой теорией. Как уже отмечалось, вычисленная нами скорость переноса энергии от одной наночастицы ZnO к полимерной матрице находится в хорошем соответствии со значением этой величины, полученным в работе [21]. Такой же подход был использован в работе [7] для рассмотрения скорости переноса энергии от органических молекул к слою квантовых точек. Для определения скорости переноса энергии от одной органической

молекулы к слою квантовых точек авторами выполнялось интегрирование по слою скорости переноса в одной паре органическая молекула—квантовая точка. В основе модели, разработанной в работе [20] для анализа процесса тушения фотолюминесценции в смеси сопряженный полимер и низкомолекулярный акцептор энергии, лежит тот же теоретический подход. В этой работе было получено хорошее соответствие вычисленной зависимости интенсивности фотолюминесценции полимера от концентрации акцептора с экспериментальными данными. Ранее авторы работы [25], анализируя перенос энергии от органической матрицы Alq₃ к внедренным молекулам DCM2, полную скорость переноса от одной молекулы Alq₃ ко всем молекулам DCM2 находили интегрированием по объему пленки скорости переноса в одной донорно-акцепторной паре. В работе [14] для анализа переноса энергии в композитной системе, в которой микрочастицы ZnO являются донорами, а молекулы полимера МЕН-PPV — акцепторами внедренными в инертную полимерную матрицу РММА, использовалась модель диполь-поверхностного взаимодействия. Эта модель, предложенная в работе [13], представляется нам не достаточно обоснованной. В работе [13] авторы рассматривают смесь полимера PFO и красителя Nile Red и полагают, что для вычисления скорости переноса энергии от полимерной матрицы к молекуле красителя необходимо рассматривать взаимодействие диполя акцептора с объемным распределением диполей полимерной матрицы, а не взаимодействие диполя акцептора с диполем только одного донора в матрице. Однако напомним, что процесс переноса энергии между двумя пространственно разделенными квантовыми объектами — явление квантовомеханическое. Процесс, в котором энергия электронного возбуждения одного квантового объекта передается безызлучательно электрону другого квантового объекта, описывается квантовомеханической теорией возбуждения [6,27]. При этом вероятность процесса переноса определяется матричным элементом энергии взаимодействия двух электронов, вовлеченных в перенос энергии, взятым на волновых функциях этих электронов в начальном и конечном состоянии, другими словами, матричным элементом переноса энергии. Другим, на наш взгляд, ошибочным положением авторов работы [13] является утверждение, что энергия диполь-дипольного взаимодействия представляется выражением (C/R^6) . Хорошо известно, что это выражение соответствует Ван-дер-Ваальсовым силам межмолекулярного взаимодействия. Результат интегрирования по объему этого выражения — $(C\rho/6R^3)$ представляет энергию Ван-дер-Ваальсова взаимодействия молекулы, находящейся на расстоянии R от поверхности твердого тела, со всеми молекулами этого тела, плотностью ρ [28]. Очевидно, что эта энергия не может быть использована для вычисления матричного элемента безызлучательного переноса энергии и, следовательно, скорости переноса. Еще более необоснованным представляется применение авторами работы [14]

при анализе экспериментальных данных формулы для скорости переноса энергии, полученной в [13] в виде $k_{ET} = \bar{R}_0^3/\tau_0 R^3$, где $\bar{R}_0^3 = \pi \rho R_0^6/6$. В трактовке этой формулы имеется ряд несогласованностей с данными работы [13]. Используя понятие диполь-поверхностного взаимодействия, авторы [14] рассматривают в качестве поверхности, с которой взаимодействует диполь молекулы, поверхность микрочастицы, сравнивая ее размер с размером молекулы МЕН-PPV, в то время как в [13] под поверхностью подразумевается окружающая молекулу акцептора стенка полимерной матрицы, а в качестве объемной плотности в [14] по-видимому, используется плотность хромофоров в одиночной молекуле, что также не согласуется с [13].

4. Заключение

В работе в рамках теории Ферстера впервые рассмотрены особенности поведения спектров фотолуминесценции полимерной матрицы МЕН-PPV при изменении концентрации доноров энергии — наночастиц ZnO. Получена зависимость интенсивности фотолуминесценции матрицы от концентрации наночастиц. Вычисления показали, что при размерах наночастиц порядка нескольких десятков нанометров существенное значение для интенсивности фотолуминесценции матрицы имеет уменьшение ее объема в образце за счет суммарного объема наночастиц. В работе рассмотрены два подхода для описания особенностей безызлучательного переноса энергии в гибридных (органика—неорганика) системах. Примененный в работе подход основан на использовании формулы Ферстера для скорости переноса энергии между одним донором (наночастицей ZnO) и одним акцептором матрицы (хромофором органического полимера МЕН-PPV) с последующим интегрированием этой скорости по объему полимерной матрицы для вычисления скорости переноса энергии от одного донора ко всей матрице. Результаты проведенного теоретического рассмотрения находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Такой же подход был успешно использован в ряде работ при изучении переноса энергии между полимерной матрицей и внедренной малой молекулой или слоем полимера и монослоем квантовых точек. В другом подходе — диполь-поверхностного взаимодействия — предлагается интегрировать по объему системы энергию диполь-дипольного взаимодействия молекул красителя и полимера, причем для энергии диполь-дипольного взаимодействия ошибочно используется формула, соответствующая силам Ван-дер-Ваальса. Полученная интегрированием энергия не может рассматриваться как энергия возмущения в выражении теории возмущений для вероятности переноса энергии, а модель диполь-поверхностного взаимодействия не может адекватно описывать особенности переноса энергии.

Список литературы

- [1] M. Sessolo, H. Bolink. *Adv. Mater.* **23**, 1829 (2011).
- [2] W.H. Huynh, J.J. Dittmer, A.P. Alivisatos. *Science* **295**, 2425 (2002).
- [3] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, V.N. Petrov, A.N. Titkov. *Organic Electron.* **12**, 1285 (2011).
- [4] 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).
- [5] V.M. Agranovich, Yu.N. Gartstein, M. Litinskaya. *Chem. Rev.* **111**, 5179 (2011).
- [6] Th. Forster. *Ann. Phys.* **437**, **55** (1948).
- [7] А.А. Ващенко, В.С. Лебедев, А.Г. Витухновский, Р.Б. Васильев, И.Г. Саматов. *Письма в ЖЭТФ* **96**, 2, 118 (2012).
- [8] G. Allan, C. Delerue. *Phys. Rev. B* **75**, 195 311-1 (2007).
- [9] R. Baer, R. Rabani. *J. Chem. Phys.* **128**, 184 710 (2008).
- [10] S. Yu. Kruchinin, A.V. Fedorov, A.V. Baranov, T.S. Perova, K. Berwick. *Phys. Rev. B* **78**, 125 311-1 (2008).
- [11] Д.М. Самосват, О. П. Чикалова-Лузина, А.С. Степашкина, Г.Г. Зегря. *Письма в ЖТФ* **39**, 1, 39 (2013).
- [12] C. Curutchet, A. Franceschetti, D. Scholes. *J. Phys. Chem. C* **112**, 13 336 (2008).
- [13] J. Cabanillas-Gonzalez, A.M. Fox, J. Hill, D.D.C. Bradley. *Chem. Mater.* **16**, 4705 (2004).
- [14] A.A.R. Neves, A. Camposeo, R. Cingolani, D. Pisignano. *Adv. Func. Mater.* **18**, 751 (2008).
- [15] А.Н. Алешин, И.П. Щербаков, И.Н. Трапезникова. *ФТТ* **56**, 399 (2014).
- [16] В.М. Агранович, М.Д. Галанин. *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах.* Наука, М. (1978). С. 38.
- [17] Ch. Wu, H. Peng, Y. Jiang, J. McNeill. *J. Phys. Chem. B* **110**, 14 148 (2006).
- [18] Y. Y. Cao, I.D. Parker, G. Yu, Ch. Zhang, A.J. Heeger. *Nature* **397**, 414 (1999).
- [19] G. Xiong, U. Pal, J. Garcia-Serreno. *J. Appl. Phys.* **101**, 024 317 (2007).
- [20] S.A. Zapunidi, Yu.V. Krylova, D.Yu. Paraschuk. *Phys. Rev. B* **79**, 205 208 (2009).
- [21] В.М. Агранович, Д.М. Баско. *Письма в ЖЭТФ* **69**, 3, 232 (1999).
- [22] M.G. Harrison, J. Gruner, G.C. Spencer. *Phys. Rev. B* **55**, 7831 (1997).
- [23] W.J.E. Beek, M.M. Wienk, M. Kemerink, X. Yang, R.A.J. Janssen. *J. Phys. Chem. B* **109**, 9505 (2005).
- [24] A.N. Aleshin, E.L. Alexandrova, I.P. Shcherbakov. *J. Phys. D* **42**, 105 108 (2009).
- [25] E.J.W. List, C. Creely, G. Leising, N. Schulte, A.D. Schluter, U. Scherf, K. Mullen, W. Graupner. *Chem. Phys. Lett.* **325**, 132 (2000).
- [26] V. Bulovic, A. Shoustikov, M.A. Baldo, E. Bose, V.G. Kozlov, M.E. Thompson, S.R. Forrest. *Chem. Phys. Lett.* **287**, 455 (1998).
- [27] М. Борн. *Атомная физика.* Мир, М. (1967). 493 с.
- [28] J.N. Israelachvili. *Intermolecular and surface Forces.* Academic Press, NY (1985). 661 p.