

17,08

Фотофизика полупроводникового полимерного нанокompозита с фуллереном C₆₀ и эндоэдральным металлофуллереном Ho@C₈₂

© И.Е. Кареев¹, В.П. Бубнов¹, Э.К. Алиджанов², С.Н. Пашкевич², Ю.Д. Лантух²,
С.Н. Летута², Д.А. Раздобреев²

¹ Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия

² Оренбургский государственный университет,
Оренбург, Россия

E-mail: kareev@icp.ac.ru, ekaalid@yandex.ru

Поступила в Редакцию 5 августа 2019 г.

В окончательной редакции 5 августа 2019 г.

Принята к публикации 9 августа 2019 г.

Исследован перенос энергии фотовозбуждения в донорно-акцепторных системах (ДА), сформированных из смеси полупроводникового полимера поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилен] (МЕН-PPV) с фуллереном C₆₀ и эндоэдральным металлофуллереном Ho@C₈₂. Установлено существенное влияние миграции экситонов между звеньями полимера на процесс тушения люминесценции МЕН-PPV. Оценены Ферстеровские радиусы безызлучательного переноса энергии для исследуемых ДА систем. Показано, что наиболее эффективной является ДА система, сформированная с использованием эндоэдральных металлофуллеренов. На основе МЕН-PPV сформированы модельные фотовольтаические ячейки с различным уровнем допирования C₆₀ и Ho@C₈₂. Для сформированных ячеек измерена спектральная чувствительность фото-ЭДС и кинетика нарастания сигнала фото-ЭДС при импульсном облучении. Проведены оценки подвижности носителей заряда в исследуемых полимерных композитах. Установлено, что изменение концентрации эндоэдрального металлофуллерена в пределах 1–2% позволяет изменять эффективную подвижность свободных носителей полимерного гетероперехода.

Ключевые слова: фуллерен, эндоэдральный металлофуллерен, полимерный нанокompозит, фотовольтаическая ячейка, люминесценция.

DOI: 10.21883/FTT.2020.01.48755.548

1. Введение

В настоящее время органическая электроника выходит на коммерческий уровень. Начато производство OLED-дисплеев, прототипов органических интегральных микросхем, светодиодов, солнечных элементов. В перечень органических электронных устройств входят органические лазеры, фотоэлементы, аккумуляторы, фотоприемники, устройства хранения и обработки данных и многое другое. Тем не менее, стабильность таких устройств по-прежнему остается важной проблемой. Как следствие большой потенциал органических электронных устройств остается нереализованным. Основная причина этого заключается в том, что электронная структура этих материалов, их оптические и фотоэлектрические свойства недостаточно изучены.

В последние годы достигнут значительный прогресс в повышении эффективности органических солнечных элементов [1–4]. Синтезированы органические материалы [5–7] с высоким коэффициентом поглощения [8]. Разрабатываются различные добавки, увеличивающие подвижность носителей заряда в материалах активного слоя [9].

В то же время остается ряд открытых вопросов:

— структурные и электронные свойства интерфейсов между различными органическими и неорганическими компонентами фотовольтаических ячеек [10];

— структура плотности электронных состояний границ раздела органический донор/органический акцептор [11,12]. Для развития органической молекулярной электроники необходимо улучшать как понимание процессов происходящих на этих интерфейсах, так и продолжать поиск новых эффективных материалов для формирования полимерного композита.

Перспективными веществами для акцепторной компоненты полимерного композита являются эндоэдральные металлофуллерены (ЭМФ). Молекулы ЭМФ обладают значительными собственными дипольными моментами (3–4 D). Допирование полупроводниковых полимеров полярными молекулами может потенциально привести к ближнему позиционному и ориентационному упорядочению полимерных цепей. ЭМФ характеризуются значениями окислительно-восстановительных потенциалов, отличающимися от потенциалов простых фуллеренов, что может положительно сказаться на транспортных характеристиках полимерного композита. В работе [13] продемонстрировано, что использование молекул ЭМФ в качестве акцепторной компоненты органического ге-

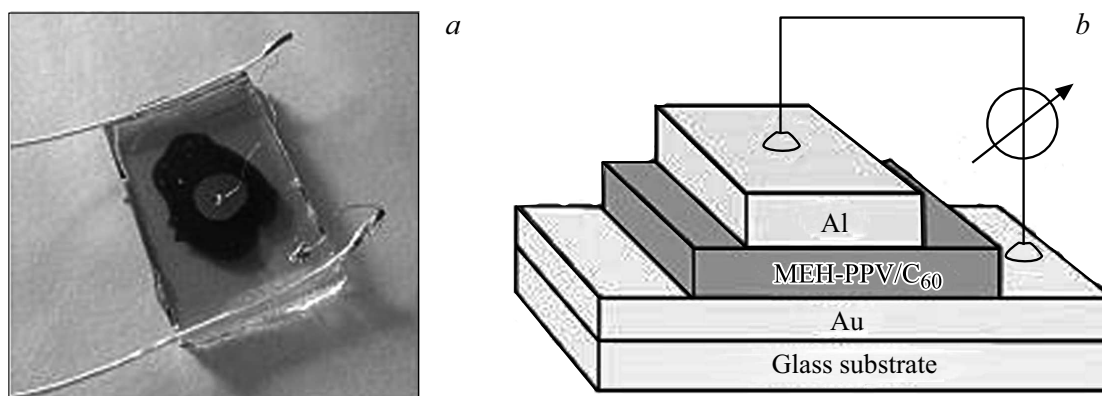


Рис. 1. Модельная фотовольтаическая ячейка (а), схема компоновки слоев ячейки (б).

тероперехода позволяет повысить значение фото-ЭДС холостого хода солнечного элемента.

В настоящей работе представлены результаты исследования процессов генерации, переноса и рекомбинации носителей заряда в полимерном композите, сформированном на основе МЕН-PPV, допированном фуллереном C₆₀ и ЭМФ Но@C₈₂, а также корреляции между электронной структурой полимерного композита и его транспортными свойствами.

2. Экспериментальная часть

Сажу, содержащую ЭМФ с гольмием, получали испарением композитных графитовых электродов в разработанном и изготовленном нами электродуговом реакторе [14–16]. ЭМФ выделяли из сажи экстракцией о-дихлорбензолом в атмосфере аргона при температуре кипения растворителя. Изомерно чистый ЭМФ Но@C₈₂(C_{2v}) получали методом многостадийной полупрепаративной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с последовательным использованием колонок с двумя типами сорбентов Cosmosil Buckyprep (10 × 250 mm) и Riges Buckyclutcher (10 × 250 mm). В качестве элюента использовался толуол, длина волны УФ-детектирования составляла 310 nm. ЭМФ Но@C₈₂ (изомер C_{2v}) в толуоле был охарактеризован по методике, подробно описанной в [17,18].

Образцы пленок МЕН-PPV, допированных тушителем (фуллерен C₆₀, ЭМФ Но@C₈₂), готовили по следующей методике. Раствор МЕН-PPV в толуоле с концентрацией $C = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ разливали по стеклянным виалам. В каждую виалу добавляли Но@C₈₂ или C₆₀ в пропорции от 0 до 20 mol.% относительно концентрации полимера. Затем по 50 μL смеси из каждой виалы наносили на предметное стекло с последующим испарением растворителя. Плотность пленки МЕН-PPV составляет 1 g/cm³, что соответствует концентрации мономеров $2.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Концентрация (q) тушителей C₆₀ и Но@C₈₂ в полученных образцах варьи-

ровалась в интервале $0.018\text{--}0.38 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Структуру поверхности сформированных пленок контролировали методом атомно-силовой микроскопии с использованием зондового микроскопа SM-2000 (ОАО „Завод ПРОТОН-МИЭТ“).

На спекрофлуориметре SM-2203 измеряли спектры электронного поглощения и люминесценции сформированных образцов при спектральной ширине щелей 2 nm. Люминесценция возбуждалась светом с длиной волны $\lambda_{EX} = 440 \text{ nm}$. Для измерения температурной зависимости проводимости на поверхности пленок, сформированных на кварцевом стекле, методом термического напыления наносили электроды из алюминия толщиной 1–2 μm. Межэлектродное расстояние составляло 1 mm. Измерения проводимости проводились при напряжении 10 V в планарной геометрии.

На основе органических композитов (МЕН-PPV/C₆₀/Но@C₈₂) формировались фотовольтаические ячейки по следующей методике. На стеклянную подложку методом магнетронного напыления наносилось прозрачное (T = 80%) проводящее (R = 40 Ω/cm) покрытие из золота. Затем, по описанной выше методике, формировалась пленка полимерного композита. Толщина пленки полимерного композита составляла 5–6 μm, что контролировалась с помощью профилометра (ОАО „Завод ПРОТОН-МИЭТ“ модель 130). На завершающем этапе на поверхность полимерной пленки методом термического напыления через маску наносили слой (1–2 μm) алюминия. К металлизированным контактам,

Таблица 1. Состав полимерного композита фотовольтаических ячеек

Ячейка	МЕН-PPV, mol.%	C ₆₀ , mol.%	Но@C ₈₂ mol.%
№ 1	80	20	0
№ 2	87	13	0
№ 3	78	20	2
№ 4	86	12	2

проводящим клеем, присоединялись гибкие проводники (рис. 1).

Было сформировано четыре типа фотовольтаических ячеек, характеристики состава полимерного композита которых сведены в табл. 1. Для каждой из сформированных ячеек измерялась спектральная чувствительность фото-ЭДС и кинетика изменения вентильной фото-ЭДС при импульсном возбуждении светом $\lambda_{EX} = 400$ nm.

3. Результаты и обсуждение

Перенос энергии возбуждения в пленках МЕН-PPV, допированных фуллереновыми структурами, исследовался по эффективности тушения люминесценции полимера. На рис. 2 приведены экспериментальные значения нормированной интегральной интенсивности люминесценции пленок МЕН-PPV (I_q/I_0) в зависимости от концентрации тушителей (Ho@C_{82} , C_{60}). При воздействии света на полимерную молекулу рождается электронно-дырочная пара, связанная кулоновским взаимодействием — экситон. Для МЕН-PPV энергия взаимодействия связи составляет около 0.3 eV [19], что существенно больше энергии теплового поля при $T = 20^\circ\text{C}$. Таким образом, в чистом полимере экситоны стабильны (в отличие от неорганических полупроводников), и разделение экситона на свободные заряды под действием температурных флуктуаций маловероятно. Образовавшийся при поглощении кванта света экситон локализуется на участке макромолекулы протяженностью в 5–7 звеньев за время порядка 0.1 ps за счет электрон-фононного взаимодействия [20]. В полимере экситоны могут мигрировать между звеньями макромолекулы по механизму безызлучательного переноса энергии возбуждения на расстоянии порядка 10–20 nm [21]. Диссоциация экситона на электрон и дырку происходит при достижении им донорно-акцепторного интерфейса.

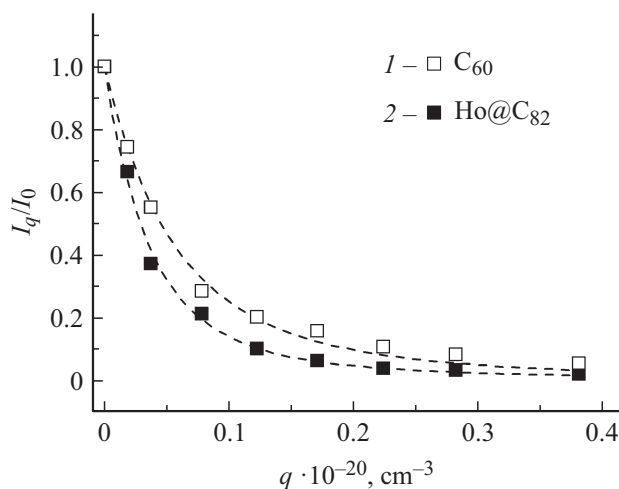


Рис. 2. Нормированная интегральная интенсивность люминесценции пленок МЕН-PPV в зависимости от концентрации (q) C_{60} — 1, Ho@C_{82} — 2.

После этого, электрон по акцепторной компоненте, а дырка по донорной компоненте могут дойти до соответствующих электродов и дать вклад в фототок. Если диссоциации экситона не происходит, то имеет место процесс излучательной рекомбинации (люминесценции).

Аналитическая модель тушения люминесценции в полимерной ДА системе, учитывающая описанные выше процессы миграции экситонов, разработана в [22]. Модель построена на основе Ферстеровского механизма переноса энергии, как между полимером и тушителем, так и между звеньями полимерной цепи. В приближении однородного распределения акцептора, концентрация экситонных возбуждений в единичном объеме полимера $N(q)$ задается модельной функцией

$$N(q) = \frac{A}{B^2 - 1} \left\{ \frac{B^2 + (Dq)^2}{1 + (Dq)^2} \exp\left(Dq\pi\left(\frac{1}{B} - 1\right)\right) + 2Dq\left(\arctg(Dq) - \frac{\arctg\left(\frac{Dq}{B}\right)}{B}\right) - 1 \right\}, \quad (1)$$

в которой $A = G\tau Q_d$, $D = \frac{4\pi}{3} r_F^3 \sqrt{Q_d}$, $B^2 = \frac{r_i^6 4\pi n Q_d}{3r_{\min}^3} + 1$, где G — частота поглощения фотонов, τ — время жизни возбужденного состояния флуорофора, Q_d — квантовый выход люминесценции флуорофора, r_F — радиус Ферстера для переноса энергии с полимера на тушитель, r_i — радиус Ферстера для переноса энергии между сопряженными сегментами полимера, r_{\min} — минимальное расстояние между сегментами полимера, n — полная концентрация мономерных звеньев, q — концентрация тушителя.

В частном случае, когда перенос энергии между сопряженными сегментами полимера идет максимально эффективно, т.е. при $r_i \rightarrow \infty$ ($B \rightarrow \infty$), для $N(q)$ используется асимптотическое выражение

$$N(q) \xrightarrow{B \rightarrow \infty} \frac{A \exp\left\{2Dq\left[\arctg(Dq) - \frac{\pi}{2}\right]\right\}}{1 + (Dq)^2}. \quad (2)$$

С учетом того, что $N(q)$ в выражениях (1) и (2), а также экспериментально измеренные значения I_q/I_0 пропорциональны, проведена аппроксимация экспериментальных зависимостей I_q/I_0 модельными функциями (рис. 2, штриховые линии). Для тушителя Ho@C_{82} наилучшее совпадение с экспериментом дала аппроксимация I_q/I_0 функцией (1) с параметрами: $B = 1.75 \pm 0.95$, $D = (12.9 \pm 1.2) \cdot 10^{-20}$. Для пленок МЕН-PPV, допированных C_{60} наилучшее совпадение с экспериментом дала аппроксимация функцией (2) с параметром $D = (5.3 \pm 0.21) \cdot 10^{-20}$. Согласно литературным данным [23] квантовый выход люминесценции МЕН-PPV составляет $Q_d = 0.2$. Используя полученные значения параметра аппроксимации D , произвели оценку величины радиуса Ферстера (r_F) для исследуемых ДА систем. Полученные значения r_F по результатам аппроксимации данных эксперимента сведены в табл. 2.

Таблица 2. Величины радиуса Ферстера для исследуемых ДА систем

Акцептор энергии	$D \cdot 10^{-20}$	B	$r_F, \text{Å}$
Ho@C ₈₂	12.9	1.75	40.0
C ₆₀	5.3	→ ∞	30.4

Анализ полученных результатов показывает, что в полимерных ДА системах МЕН-PPV/C₆₀ на процесс тушения ФЛ существенно влияет миграция экситонов между звеньями полимера ($B \rightarrow \infty$). В случае полимерных ДА систем с ЭМФ ($B = 1.75$) на тушение ФЛ преимущественно оказывает влияние процесс резонансного переноса энергии с молекулы полимера на Ho@C₈₂. Из исследуемых образцов наиболее эффективной является ДА система, сформированная с использованием ЭМФ Ho@C₈₂ ($r_F = 4 \text{ nm}$).

Свойства полимерного композита, состоящего из двух материалов различных типов, как правило, не могут быть описаны простой суперпозицией свойств отдельных компонентов. В этом контексте особый интерес представляют экспериментальные данные о фотофизических и транспортных характеристиках композита, зависящих от соотношения донор/акцептор. На рис. 3 представлены спектральные зависимости фото-ЭДС фотовольтаических ячеек сформированных с акцепторной компонентой C₆₀ (ячейка № 1) и C₆₀/Ho@C₈₂ (ячейка № 3) в сравнении со спектром оптической плотности чистого полимера МЕН-PPV (кривая 3) и раствора C₆₀ в толуоле (кривая 4). Из представленных на рисунке данных видно, что спектральная зависимость фото-ЭДС полимерного композита не является простой суперпозицией спектров оптической плотности его компонент.

На рис. 4 приведена диаграмма возможных энергетических переходов между заполненными и свободными молекулярными орбиталями МЕН-PPV и C₆₀. Переход НОМО-LUMO для C₆₀ является запрещенным по симметрии. В композите, вероятно за счет формирования фотоиндуцированных комплексов с переносом заряда, такой запрет снимается, и данный переход дает вклад в формирование фото-ЭДС при облучении в области 590 nm. Чувствительность фото-ЭДС исследуемых фотовольтаических ячеек в УФ и ИК области, по-видимому, следует связывать с возбуждением экзиплексных состояний на интерфейсе композита. Добавление в состав полимерного композита небольшого (2 mol.%) количества Ho@C₈₂ практически не изменяет спектр фото-ЭДС ячейки. Происходит только небольшое увеличение чувствительности в области 500 nm.

Для тонких полимерных пленок с низкой степенью беспорядка характерно наличие зон делокализованных состояний совместно с локализованными в запрещенной зоне состояниями, плотность которых экспоненциально спадает к ее середине [24]. Оптические переходы в

таком полупроводнике с участием делокализованных состояний формируют следующий вид спектральной зависимости коэффициента поглощения [25]:

$$\alpha \times hv \propto \frac{1}{\omega} (hv - E_g)^2. \quad (3)$$

При этом пересечение линии экстраполяции линейного участка графика зависимости $(\alpha \times hv)^{1/2}$ от hv с осью абсцисс дает информацию об оптической ширине запрещенной зоны (E_g). Для электронных переходов из локализованных в делокализованные состояния обнаруживается экспоненциальная зависимость между коэффициентом поглощения и частотой („хвост“ Урбаха)

$$\alpha(hv) \propto \exp\left(\frac{hv}{E_U}\right),$$

где E_U называется энергией Урбаха, и ее величина служит мерой беспорядка в полупроводнике [26].

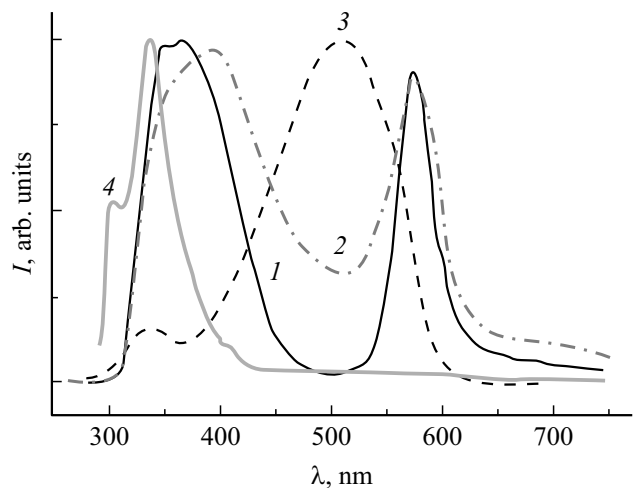


Рис. 3. Спектральная зависимость фото-ЭДС фотовольтаических ячеек: 1 — ячейка № 1; 2 — ячейка № 3; 3 — спектр оптической плотности пленки МЕН-PPV; 4 — спектр оптической плотности раствора C₆₀ в толуоле.

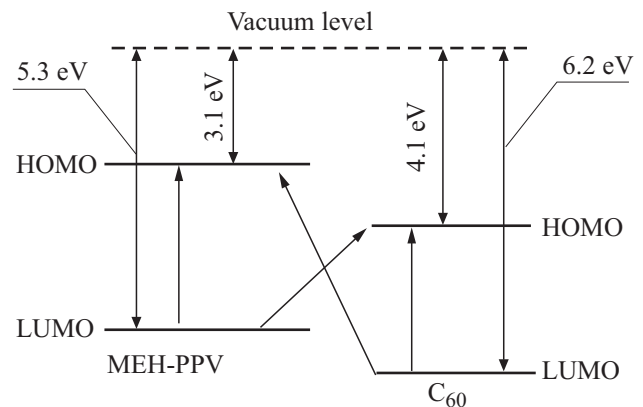


Рис. 4. Энергетическая диаграмма переходов между молекулярными орбиталями в полимерном композите МЕН-PPV/C₆₀.

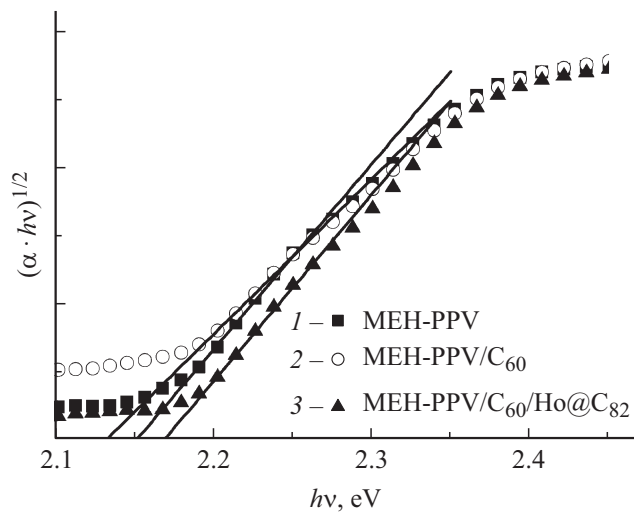


Рис. 5. Спектральная зависимость $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ на краю поглощения пленок: 1 — MEH-PPV; 2 — MEH-PPV/C₆₀; 3 — MEH-PPV/C₆₀/No@C₈₂.

На рис. 5 представлена спектральная корневая зависимость коэффициента электронного поглощения полимерной пленки MEH-PPV (кривая 1), полимерного композита MEH-PPV/C₆₀ (кривая 2), и MEH-PPV/C₆₀/No@C₈₂ (кривая 3) в низкоэнергетической области края поглощения (красной границы поглощения). Аппроксимация линейной части графиков линейными функциями дает значения оптической ширины запрещенной зоны по Тауцу [25]. Из рис. 5 видно, что полученные значения E_g для трех графиков лежат в области 2.15 eV, что близко к литературным данным [27]. Допирование полимерной пленки фуллереном C₆₀ уменьшает ширину запрещенной зоны на 0.02 eV, а допирование ЭМФ увеличивает ширину запрещенной зоны на 0.02 eV. При этом допирование C₆₀ сопровождается увеличением беспорядка в композите (энергия Урбаха растет). Допирование композита ЭМФ сопровождается небольшим уменьшением энергии Урбаха, что указывает на упорядочение структуры композита. Возрастание кристалличности полимерной пленки при добавлении ЭМФ связано с наличием у данных молекул большого дипольного момента (3–4 D).

Информацию об основном механизме электропроводности полимерного композита и характере распределения плотности состояний можно получить из результатов измерений температурной зависимости проводимости. В аморфных материалах статическая проводимость в широком температурном диапазоне имеет вид

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a(T)}{k_B T}\right)^\beta, \quad (4)$$

где предэкспоненциальный фактор σ_0 зависит от базовых параметров системы, а показатель степени β зависит от структуры материала и температурного диапазона, в

котором проводятся измерения проводимости. В органических неупорядоченных материалах значение β обычно близко к единице [28].

При высоких температурах перенос заряда в полупроводниках с экспоненциальными полосами локализованных состояний в запрещенной зоне обычно описывается по механизму модели множественного захвата на ловушки [29,30], где разрешены только электронные переходы между локализованными состояниями в щели подвижности и делокализованными состояниями над краем подвижности. При этом большая часть носителей заряда оказывается захваченными на ловушки, а перенос заряда осуществляется небольшой долей электронов и дырок, которые термически активируются в делокализованные состояния над краем подвижности. Дрейфовая подвижность в этом случае описывается выражением

$$\mu_d(T) = \mu_0 \frac{n_e}{n_0} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

где μ_0 — подвижность свободных носителей, n_e/n_0 — отношение концентраций носителей в делокализованных и локализованных состояниях. Для большинства неупорядоченных полупроводников при $T > 293$ K температурная зависимость проводимости описывается уравнением (4) с показателем степени $\beta = 1$ и энергией активации $E_a = \text{const}$. Считается, что модель множественного захвата ловушками пригодна для описания процесса переноса заряда в π -сопряженных полимерах [30]. На рис. 6 приведены графики температурных зависимостей проводимости пленки MEH-PPV и MEH-PPV/C₆₀ (с уровнем допирования 20 mol.%) в полул로그арифмическом масштабе. Экспериментальные точки хорошо аппроксимируются линейными функциями, по тангенсу угла наклона которых оценена энергия активации носителей. Для MEH-PPV $E_a = 0.65$ eV, а для MEH-PPV/C₆₀ $E_a = 0.47$ eV. Полученные результаты демонстрируют, что допирование полимерной пленки фуллеренами уменьшает энергию термоактивации носителей. Температурная зависимость проводимости исследуемых полимерных композитов удовлетворительно описывается выражением (4) с показателем степени $\beta \approx 1$.

Метод исследования полимерных ДА систем, основанный на измерении нестационарной фото-ЭДС [31], является достаточно эффективным инструментом, позволяющим получать достоверную информацию о различных характеристиках исследуемого полимерного материала. На рис. 7 приведены кинетические кривые вентильной фото-ЭДС фотовольтаических ячеек № 1, 2, 3 и 4, полученные при лазерном импульсном возбуждении ($\lambda = 400$ nm). Как указывалось выше, под действием света происходит генерация экситонов, которые мигрируя по полимеру, достигают донорно-акцепторного интерфейса, где диссоциируют на свободный электрон и дырку. После этого, электрон по акцепторной компоненте, а дырка по компоненте донора дрейфуют до электродов и дают вклад в фототок. В случае органического

полимерного композита вероятность электрон-дырочной рекомбинации мала ($10^{-1}-10^{-3}$) [32], поскольку она возможна только на интерфейсе объемного гетероперехода. Время нарастания фототока определяется эффективной биполярной подвижностью свободных носителей. При оптической инжекции в аморфный материал избыточные носители очень быстро (10^{-10} s) захватываются ловушками. Затем захваченные носители термически высвобождаются из ловушек и забрасываются в соответствующие зоны. Временная дисперсия этого процесса

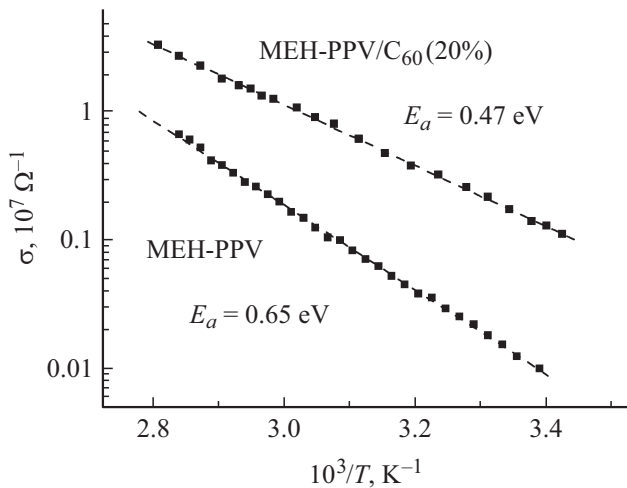


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости пленки МЕН-PPV и МЕН-PPV/C₆₀ с уровнем допирования 20 mol.%.

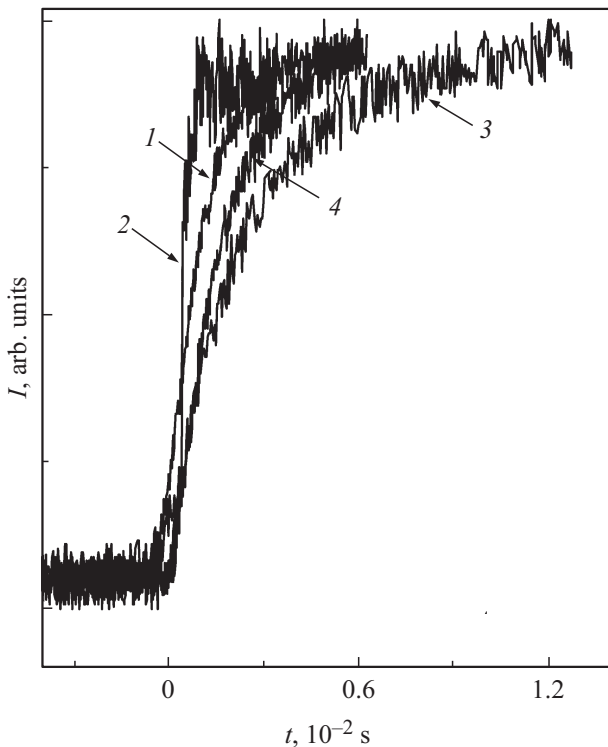


Рис. 7. Кинетика роста фото-ЭДС фотовольтаических ячеек № 1, 2, 3, 4 при лазерном импульсном возбуждении.

Таблица 3. Время выхода в насыщение и эффективная подвижность носителей в фотовольтаических ячейках

Ячейка	фото-ЭДС, mV	τ , sec · 10 ³	μ , cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ · 10 ⁴
№ 1	98	1.3	1.2
№ 2	38	0.6	2.6
№ 3	90	2.6	0.6
№ 4	36	1.6	1.0

очень широкая. Средняя скорость дрейфа носителей определяется дрейфовой скоростью перемещения максимума гауссова распределения неравновесных носителей.

В вентильном режиме напряженность электрического поля в слое полимерного гетероперехода определяется контактной разностью потенциалов между электродами ($\Delta U \approx 1$ V) и толщиной пленки ($D \approx 4 \mu\text{m}$). Эффективную подвижность определяли как $\mu = \frac{D}{\tau E}$.

Время выхода фото-ЭДС в насыщение (τ) оценивали путем аппроксимации кинетических кривых экспоненциальными зависимостями. Полученные значения времени выхода в насыщение и эффективной подвижности носителей в исследуемых ячейках представлены в табл. 3. Из полученных результатов следует, что с увеличением концентрации фуллереновой компоненты композита от 13 до 20 mol.% фото-ЭДС возрастает, подвижность носителей падает (рис. 7, кривая 1,2). Добавление в композит ЭМФ (2 mol.%) повышает чувствительность ячейки в длинноволновой области и уменьшает подвижность носителей (рис. 7, кривая 3).

Морфология наноструктур объемного полимерного гетероперехода существенно влияет как на эффективность процесса разделения зарядов, так и на его транспортные характеристики. В качестве основного механизма потерь указывается недостаточная перколяция фаз донорной и акцепторной компоненты [33]. Для обеспечения эффективного разделения заряда в гетеропереходе масштаб разделения фаз полимерной и фуллереновой компонент должен соответствовать диффузионной длине экситона (~ 10 nm). С другой стороны, слишком интенсивное перемешивание компонент может ограничивать подвижность носителей заряда. Таким образом, существует необходимость компромисса между условиями для эффективной генерации свободных носителей заряда и хорошими транспортными характеристиками гетероперехода.

На рис. 8 представлены изображения поверхности допированных пленок МЕН-PPV полученные на атомно-силовом микроскопе. Рис. 8,а соответствует пленке МЕН-PPV/C₆₀ с уровнем допирования 20 mol.%. Рис. 8,б соответствует пленке МЕН-PPV/Но@C₈₂ с уровнем допирования 8 mol.%. Видно большое различие в морфологии поверхности двух композитов. Допирование ЭМФ Но@C₈₂ стимулирует формирование крупных (~ 200 nm) полимерных глобул. В случае допирования

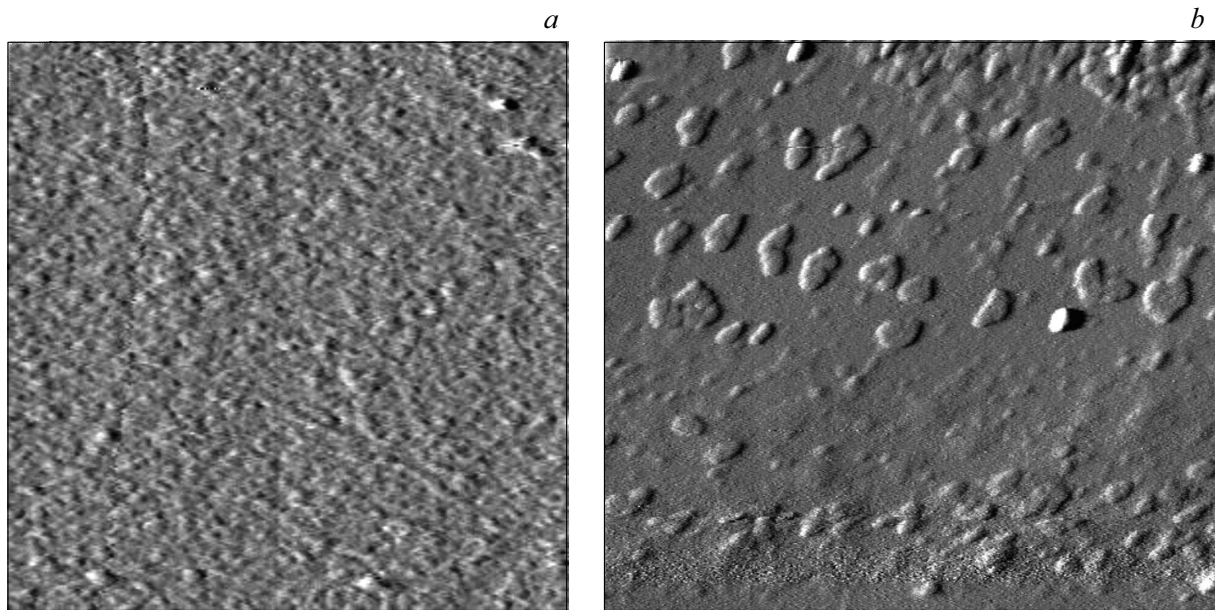


Рис. 8. АСМ ($3 \times 3 \mu\text{m}$) изображение поверхности пленки MEH-PPV допированной: (а) — C_{60} (20 mol.%), (б) — Ho@C_{82} (8 mol.%).

фуллереном C_{60} масштаб разделения фаз компонентов композита на порядок меньше (20–30 nm). Такое различие в морфологии сформированных пленок можно связать с наличием у ЭМФ значительного постоянного дипольного момента. Вероятно, присутствие полярных молекул в полимерном композите приводит к его близкому позиционному и ориентационному упорядочению с образованием крупных блоков [34]. На упорядочение структуры полимера указывает также уменьшение „хвоста“ Урбаха в спектрах электронного поглощения смеси MEH-PPV/ Ho@C_{82} .

4. Заключение

Показано, что на процесс тушения ФЛ пленок MEH-PPV допированных C_{60} существенное влияние оказывает миграция экситонов между звеньями полимера ($B \rightarrow \infty$). В случае пленочных ДА систем с ЭМФ ($B = 1.75$) на тушение ФЛ преимущественно оказывает влияние процесс резонансного переноса энергии между звеньями полимера и молекулами Ho@C_{82} . Наиболее эффективной ДА системой из всех исследуемых образцов является система, сформированная с использованием ЭМФ ($r_F = 4 \text{ nm}$).

Обнаружено, что спектральная чувствительность фото-ЭДС исследуемых ячеек не коррелирует со спектром оптической плотности композитной пленки. На структуру спектра фото-ЭДС существенное влияние оказывают переходы между заполненными и незаполненными состояниями двух различных фаз композита на интерфейсе (эксиплексы). На основании анализа спектров электронного поглощения исследуемых композитов

установлено, что допирование полимерной пленки C_{60} уменьшает ширину запрещенной зоны на 0.02 eV , а допирование ЭМФ Ho@C_{82} увеличивает ширину запрещенной зоны на 0.02 eV . При этом допирование C_{60} сопровождается увеличением беспорядка в композите (энергия Урбаха растет). Допирование композита ЭМФ сопровождается небольшим уменьшением энергии Урбаха, что указывает на некоторое упорядочение структуры композита.

На основании результатов измерения температурных зависимостей проводимости пленки MEH-PPV и MEH-PPV/ C_{60} проведена оценка энергии активации носителей заряда. Для MEH-PPV энергия активации $E_a = 0.65 \text{ eV}$, а после допирования фуллеренами происходит ее понижение до значения $E_a = 0.47 \text{ eV}$. Температурная зависимость проводимости исследуемых полимерных композитов удовлетворительно описывается функцией Аррениуса с показателем степени экспоненты $\beta = 1$.

Показано, что кинетические зависимости роста фото-ЭДС сформированных фотовольтаических ячеек при лазерном импульсном возбуждении удовлетворительно аппроксимируются экспоненциальной функцией с постоянной времени $\tau \approx 10^{-3} \text{ s}$. Исходя из толщины пленок композита и значения контактной разности потенциалов электродов, проведена оценка эффективной подвижности носителей заряда — $\mu \approx 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Добавление в композит ЭМФ повышает чувствительность ячейки к излучению в длинноволновой области и уменьшает подвижность носителей заряда.

В морфологии сформированных пленок MEH-PPV допированных фуллеренами и ЭМФ обнаружены большие различия. На поверхности пленки допированной

Но@C₈₂ формируются крупные (~ 200 nm) полимерные глобулы. В случае допирования C₆₀ масштаб разделения фаз компонентов композита на порядок меньше (20–30 nm). Такое различие в морфологии сформированных пленок вероятно связано с наличием у ЭМФ значительного постоянного дипольного момента.

Финансирование работы

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации 0089-2019-0011 и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № 0743-2017-0003 (3.6358.2017/8.9).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Kong, D. Nordlund, J.S. Jin, S.Y. Kim, S.-M. Jin, D. Huang, Y. Zheng, C. Karpovich, G. Sertic, H. Wang, J. Li, G. Weng, F. Antonio, M. Mariano, S. Maclean, T. Goh, J.Y. Kim, A.D. Taylor. *ACS Energy Lett.* **4**, 5, 1034 (2019).
- [2] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao, Y. Chen. *Science* **361**, 1094 (2018).
- [3] S.H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A.J. Heeger. *Nature Photon.* **3**, 297 (2009).
- [4] H.-Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, G. Li. *Nature Photon.* **3**, 649 (2009).
- [5] Y.Y. Liang, Y. Wu, D. Feng, S.-T. Tsai, H.-J. Son, G. Li, L. Yu. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 56 (2009).
- [6] N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc. *Adv. Mater.* **19**, 2295 (2007).
- [7] F. Banishoeib, A. Henckens, S. Fourier, G. Vanhooyland, M. Breselge, J. Manca, T.J. Cleij, L. Lutsen, D. Vanderzande, L.H. Nguyen, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci. *Thin Solid Films* **516**, 3978 (2008).
- [8] Y.A.M. Ismail, T. Soga, T. Jimbo. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **94**, 1406 (2010).
- [9] Y.A.M. Ismail, T. Soga, T. Jimbo. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **93**, 1582 (2009).
- [10] W. Brutting. *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley, N.Y. (2005).
- [11] H. Peisert, M. Knupfer, F. Zhang, A. Petr, L. Dunsch, J. Fink. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3930 (2003).
- [12] Y.-K. Kim, J.W. Kim, Y. Park. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 063305 (2009).
- [13] R.B. Ross1, C.M. Cardona, D.M. Guldi. *Nature Mater.* **8**, 208 (2009).
- [14] И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Д.Н. Федутин. *ЖТФ* **79**, 11, 134 (2009).
- [15] V.P. Bubnov, E.E. Laukhina, I.E. Kareev, V.K. Koltover, T.G. Prokhorova, E.B. Yagubskii, Y.P. Kozmin. *Chem. Mater.* **14**, 1004 (2002).
- [16] И.Е. Кареев, В.М. Некрасов, В.П. Бубнов. *ЖТФ* **85**, 1, 104 (2015).
- [17] И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Э.Б. Ягубский. *Изв. АН. Сер. хим.* **11**, 2067 (2007).
- [18] И.Е. Кареев, В.М. Некрасов, А.Е. Дутлов, В.М. Мартыненко, В.П. Бубнов, Е. Laukhina, J. Veciana, C. Rovira. *Журн. физ. химии* **91**, 3, 492 (2017).
- [19] I.G. Scheblykin, A. Yartsev, T. Pullerits, V. Gulbinas, V. Sundstrom. *J. Phys. Chem. B* **111**, 6303 (2007).
- [20] M.M.L. Grage, P.W. Wood, A. Ruseckas, T. Pullerits, W. Mitchell, P.L. Burn, I.D.W. Samuel, V. Sundstrom. *J. Chem. Phys.* **118**, 7644 (2003).
- [21] V.I. Arkhipov, H. Bassler. *Phys. Status Solidi* **201**, 6, 1152 (2004).
- [22] S.A. Zapunidi, Yu.V. Krylova, D.Yu. Paraschuk. *Phys. Rev. B* **79**, 205208(1-9) (2009).
- [23] S.A. Arnautov, E.M. Nechvolodova, A.A. Bakulin, S.G. Elizarov, A.N. Khodarev, D.S. Martyanov, D.Y. Paraschuk. *Synth. Met.* **147**, 1–3, 287 (2004).
- [24] *Handbook of Conducting Polymers* / Ed. T.A. Skotheim, Dekker (1986).
- [25] J. Tauc. *Phys. Status Solidi* **15**, 627 (1996).
- [26] P. Sladek, A. Stahel, M.L. Theye. *Phil. Mag. B* **71**, 5, 871 (1995).
- [27] D. Keith. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **871**, 1 (2005).
- [28] S.M. Sze. *Phys. Semiconductor*. (1981).
- [29] V.I. Arkhipov, M.S. Iovu, A.I. Rudenko, S.D. Shutov. *Phys. Status Solidi A* **54**, 1, 67 (1979).
- [30] H. Bassler. *Phys. Status Solidi B* **175**, 1, 15 (1993).
- [31] M.C. Gather, S. Mansurova, K. Meerholz. *Phys. Rev. B* **75**, 165203(1-9) (2007).
- [32] L.J.A. Koster, M. Kemerink, M.M. Wienk, K. Maturova, R.A.J. Janssen. *Adv. Mater.* **23**, 1670 (2011).
- [33] H. Hoppe, T. Glatzel, M. Niggemann, W. Schwinger, F. Schaeffler, A. Hinsch, M.Ch. Lux-Steiner, N.S. Sariciftci. *Thin Solid Films* **511–512**, 587 (2006).
- [34] И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Э.К. Алиджанов, С.Н. Пашкевич, Ю.Д. Лантух, С.Н. Летуа, Д.А. Раздобреев. *ФТТ* **58**, 9, 1859 (2016).

Редактор Д.В. Жуманов