

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛУПРОВОДНИКА МЕН-PPV ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ И В УСЛОВИЯХ НИЗКОГО ВАКУУМА

Пеньков С.А., Кучеренко М.Г., доктор физ.-мат. наук, профессор
Центр лазерной и информационной биофизики,
Оренбургский государственный университет

Сегодня органические полупроводники на основе полимеров с сопряженными связями продолжают оставаться не только предметом теоретических исследований, но и являются одним из основных компонентов при производстве органических светоизлучающих диодов (ОСИД) и солнечных элементов на их основе.

В ряду полимеров с сопряженными связями, поли [парафениленвинилен] (PPV) и его замещенные производные, такие как поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилен] (МЕН-PPV), вызывают особый интерес из-за их эффективной электролюминесценции. В данной работе мы предпочли использовать полимер МЕН-PPV, который является производным PPV, растворимым в органических растворителях. Одним из направлений исследования полимеров с сопряженными связями, и МЕН-PPV в частности, является исследование влияния магнитного поля на такие процессы как проводимость и электролюминесценция [3-6], фотолюминесценция и фотоиндуцированное поглощение органических светоизлучающих диодов [7,8]. Электролюминесценция органических светоизлучающих диодов обусловлена рекомбинацией противоположных по знаку носителей заряда. Этот процесс сам по себе является магнитозависимым, так как электроны и дырки, участвующие в рекомбинации имеют спиновое квантовое число $S=1/2$, обеспечивающее возможность спиновой селективности. Некоторые авторы отмечают проявление влияния магнитного поля на подвижность носителей заряда [3, 5]. Однако в ряде работ было показано, что носители заряда в МЕН-PPV могут существовать в форме поляронов, а магнитозависимой является рекомбинация с их участием [4, 6]. Аналогично жидким и газообразным средам, где наблюдается триплет-триплетная аннигиляция (ТТА) диффундирующих электронных возбуждений, локализованных на молекулах, в полимере с сопряженными связями происходит процесс ТТА экситонов [7, 8, 10].

В данной работе исследовано влияние магнитного поля на фотолюминесценцию органического полупроводника МЕН-PPV при понижении давления воздуха до 10^2 Па. В качестве образца использовалась полимерная пленка органического полупроводника, производного полифениленвинилена, **poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]** (МЕН-PPV) с молекулярной массой $M_r \sim 150000-250000$ и шириной запрещенной зоны $E_g \sim 2,3$ эВ. Полимер использовался без очистки и дополнительной обработки. Для получения пленок приготавливался раствор полимера МЕН-PPV, с массовой долей 0,1 %, в

бензоле. Полученный раствор наносился на стеклянные подложки размером 10x25 мм. Образцы подвергались сушке.

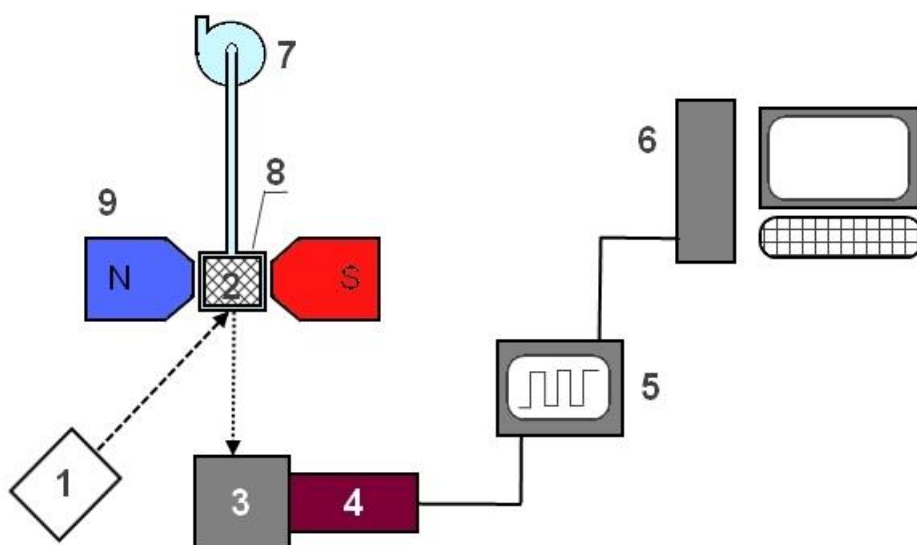


Рис. 1 Схема экспериментальной установки. 1 – лазер (длина волны излучения 532 нм), 2 – образец, 3 – монохроматор, 4 – ФЭУ, 5 – осциллограф, 6 – компьютер, 7 – вакуумный насос, 8 – вакуумная оптическая кювета, 9 – электромагнит.

Для измерения параметров, отражающих степень влияния магнитного поля на фотолюминесценцию использовалась установка, схема которой представлена на рис. 1. Образец помещался в вакуумную оптическую кювету (8) между полюсами электромагнита (9). Использование форвакуумного насоса (7) позволяло изменять давление в кювете в пределах $10^5 - 10^2$ Па.

Фотолюминесценция образца вызывалась излучением непрерывного Nd:YAG лазера АТС 53-250, с длиной волны излучения 532 нм. Электромагнит ЭМ-1 (9) позволял регулировать магнитное поле в пределах 0-400 мТл. В ходе эксперимента, образец 2 облучался непрерывным излучением лазера (1), вызывая фотолюминесценцию полимера. Сигнал люминесценции пропусклся через монохроматор (3), что позволяло спектрально избавляться от отраженного лазерного излучения. Далее сигнал на длине волны 560 нм поступал на ФЭУ (4). Осциллограф (5) в режиме самописца регистрировал сигнал с ФЭУ. С помощью форвакуумного насоса (7) производилась деаэрация образца, помещенного в прозрачную вакуумную кювету (8). При этом давление в кювете понижалось до значения 100 Па.

Результаты и обсуждение

Известно, что люминесценция полимера обуславливается в том числе и Т-Т аннигиляцией экситонов. Если вклад ТТА в люминесценцию соизмерим с вкладом от других процессов, таких как радиационный распад экситонов, рекомбинация электронов и дырок и т.д., то можно ожидать отрицательный эф-

факт магнитного поля, т.е. при увеличении индукции магнитного поля интенсивность люминесценции будет уменьшаться как, например, в работе [1].

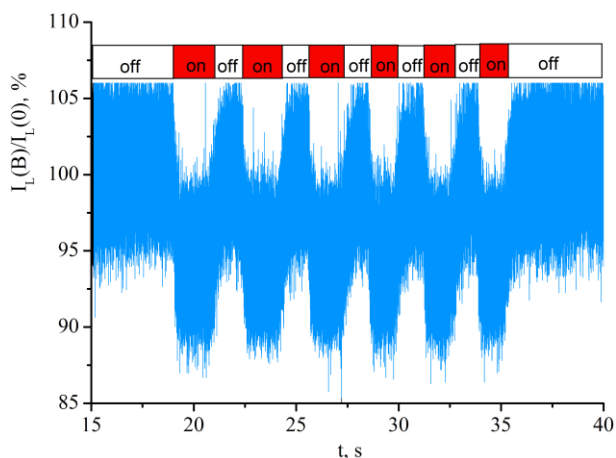


Рис. 2 Осциллограмма люминесценции полимера МЕН-PPV, модулированной действием импульсного магнитного поля при давлении воздуха P=100 Па.

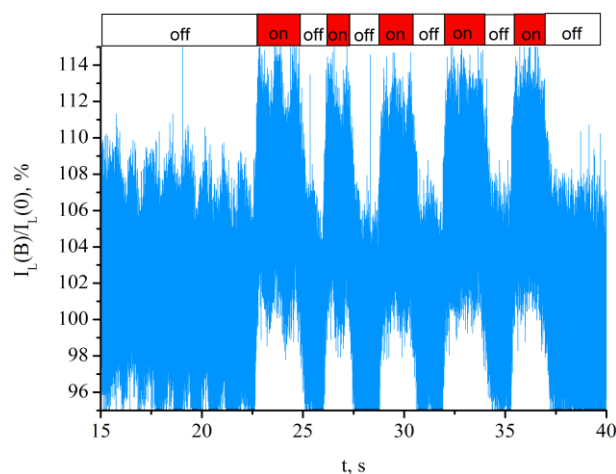


Рис. 3 Осциллограмма люминесценции полимера МЕН-PPV, модулированной действием импульсного магнитного поля при атмосферном давлении.

На рис. 2 представлен график зависимости люминесценции деаэрированного полимера от времени, при воздействии магнитного поля. Из графика видно, что во время включения магнитного поля (интервалы времени выделены красными окнами с надписью “on”) интенсивность люминесценции полимера падала до 5%. Данный факт свидетельствует о значительном вкладе ТТА в регистрируемую люминесценцию.

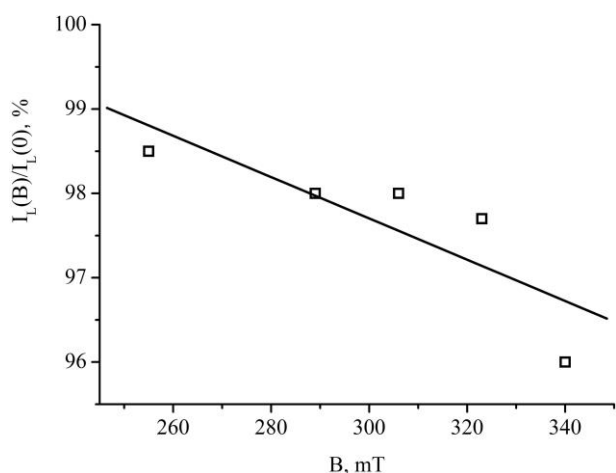


Рис. 4 Эффект магнитного поля в люминесценции полимера МЕН-PPV при давлении воздуха P=100 Па. Прямоугольными маркерами обозначены экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимирующая кривая.

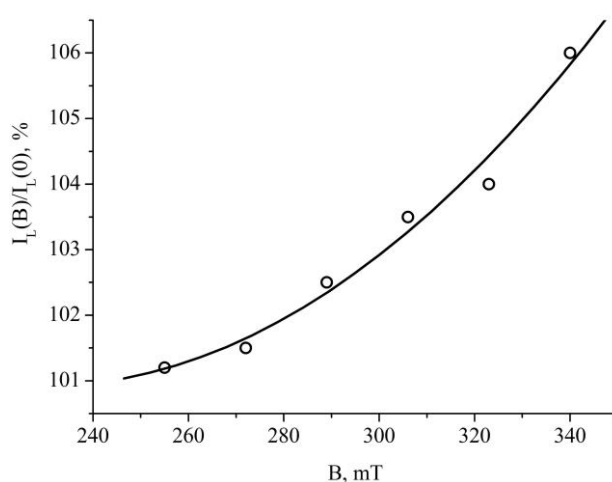


Рис. 5 Эффект магнитного поля в люминесценции полимера МЕН-PPV при атмосферном давлении. Круглыми маркерами обозначены экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимирующая кривая.

шая кривая.

На рисунках 4 и 5 представлены экспериментальные данные и аппроксимирующие зависимости эффекта магнитного поля люминесценции полимера МЕН-PPV от индукции магнитного поля для случаев с откачкой (рис. 4) и при атмосферном давлении (рис. 5). Результаты измерения интенсивности свечения в диапазоне индукции магнитного поля 0 - 200 мТл не представлены по причине малой величины полезного сигнала на фоне шума.

Известно, что молекулы кислорода являются эффективными тушителями триплетных состояний. В случае повышения давления воздуха в кювете с образцом увеличивается концентрация молекулярного кислорода в полимере. В этом случае, возбужденные триплетные состояния органического полупроводника преимущественно будут тушиться молекулярным кислородом в состоянии $^3\Sigma_g(O_2)$. Наряду с процессом ТТА в полимере возможен процесс $T-^3\Sigma_g(O_2)$ - тушения мигрирующими молекулами кислорода. Зависимость скорости данного процесса от магнитного поля должна быть аналогичной зависимости скорости ТТА от магнитного поля. Однако при преобладании $T-^3\Sigma_g(O_2)$ - тушения, суммарный эффект магнитного поля будет положительным. Из осциллограммы рис. 3 видно, что при высокой концентрации молекул кислорода в периоды воздействия магнитным полем наблюдается положительный эффект в фотолюминесценции пленки МЕН-PPV.

Список литературы

1. Faulkner, L.R. *Magnetic field effects on anthracene triplet-triplet annihilation in fluid solutions* / L.R. Faulkner, A.J. Bard // *J. Amer. Chem. Soc.* 1969. -V.91. -N23. - P.6495-6496.
2. Tachikawa, H. *Magnetic field effects on oxygen quenching of delayed fluorescence of anthracene and pyrene in fluid solution* / H. Tachikawa, A.J. Bard. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1973. - V. 95. -N.5. - P. 1672-1673.
3. Bobbert, P.A. *Bipolaron Mechanism for Organic Magnetoresistance* / P.A. Bobbert, T.D. Nguyen, F.W.A. van Oost, B. Koopmans, M. Wohlgenannt // *Phys. Rev. Lett.*, 2007. - V.99. - N.21. - P. 6801.
4. Desai, P. *Magnetoresistance and efficiency measurements of Alq₃-based OLEDs* / P. Desai, P. Shakya, T. Kreouzis, W. P. Gillin, N. A. Morley, and M. R. J. Gibbs // *Phys. Rev. B*, 2007. -V.75. - N.9. - P. 4423.
5. Bergeson, J.D. *Inversion of Magnetoresistance in Organic Semiconductors* / J.D. Bergeson, V.N. Prigodin, D.M. Lincoln, and A.J. Epstein // *Phys. Rev. Lett.*, 2008. - V.100. - N.6. - P. 7201.
6. Nguyen, T.D. *Isotope effect in spin response of π -conjugated polymer films and devices* / T.D. Nguyen, G. Hukic-Markosian, F.J. Wang, L. Wojcik, X.G. Li, E. Ehrenfreund, and Z. Valy Vardeny // *Nat. Mater.*, 2010. - V.9. - P. 345.
7. Gautam, Bhoj R. *Magnetic field effect on excited-state spectroscopies of π -conjugated polymer films* / Bhoj R. Gautam, Tho D. Nguyen, Eitan Ehrenfreund and Z. Valy Vardeny // *Phys. Rev. B*, 2012. - V.85. - N.20. - P.5207.

8. *Gautam, Bhoj R. Magnetic field effect spectroscopy of C60-based films and devices / Bhoj R. Gautam, Tho D. Nguyen, Eitan Ehrenfreund, and Z. Valy Vardeny // J. Appl. Phys., 2013. – V.113. - N14. – P.3102.*

9. *Кеңде, Г.А. Влияние магнитного поля на замедленную люминесценцию кислородонасыщенных растворов красителей / Г.А. Кеңде, М.Г. Кучеренко // Журнал прикл. спектр. 1989. - Т.51. - №1. - С.40-47.*

10. *Кучеренко, М.Г. Экситонные процессы в полимерных цепях: монография / М.Г. Кучеренко, В.Н. Степанов. - Оренбург: Университет, 2013. - 207 с.- ISBN 978-5-4417-0177-8.*