

Министерство общего и профессионального образования
Российской Федерации

Московский физико-технический институт
(Государственный Университет)

Выпускная квалификационная работа на степень бакалавра

Студент 726 гр. Мирзов О.В.
Научный руководитель :
д.ф.-м.н. проф. Витухновский А.Г.

Москва 2001

Введение.

Под переносом энергии электронного возбуждения понимают передачу электронной энергии от одной молекулы к другой, происходящую при расстояниях между частицами, меньших длины волны.

Перенос электронного возбуждения играет большую роль во многих люминесцентных явлениях. Этим процессом объясняются резонансное тушение люминесценции, многие случаи сенсibilизированной люминесценции, концентрационная деполяризация люминесценции. Определяющую роль играет это явление в процессе фотосинтеза - основы жизни на Земле, и уже хотя бы поэтому значение его трудно переоценить. Действительно, современная энергетика в значительной мере использует продукты фотосинтеза прошлого - нефть, уголь, природный газ, а будущая, по многим предположениям, будет основываться на использовании солнечной энергии с помощью высокоэффективных реакций фотосинтеза. Таким образом, исследования, посвященные переносу энергии в молекулярных, и в особенности в органических системах, имеют далеко идущие перспективы. Но нельзя не признать, что перспективы эти в большинстве своем принадлежат довольно отдаленному будущему. Однако существуют задачи, представляющие как научный, так и практический интерес уже в настоящее время.

Одной из таких задач является создание электролюминесцирующих светодиодов, так называемых LED-ов (light emitting diodes), представляющих из себя устройства, преобразующие работу приложенного к ним электрического напряжения в свет видимого диапазона. При удачном подборе материалов они могут найти широчайшее применение в промышленности. Роль исследований, проводящихся в этом направлении в отделе люминесценции ФИАН, как раз и состоит в подборе и экспериментальной оценке эффективности различных композиционных материалов в качестве рабочей среды в LED-ах.

Глава 1.

Простейшая теория.

1.1 Классическая интерпретация.

В качестве классической модели передачи энергии может служить передача энергии при взаимодействии электрических диполей в «ближней зоне», т.е. на расстоянии, меньшем длины волны. В этом случае поле электрического диполя выражается следующим образом :

$$\bar{E} = \frac{1}{R^3} \left\{ 3(\bar{p}\bar{R})\bar{R} / R^2 - \bar{p} \right\}.$$

Энергия взаимодействия данного диполя с другим диполем \bar{p}_1 равна

$$U = -(\bar{p}\bar{E}) = \beta(R, \theta_1, \theta_2, \phi) |\bar{p}_1| |\bar{p}|, \text{ где}$$

$$\beta = \frac{\chi(\theta_1, \theta_2, \phi)}{R^3} \text{ и}$$

$$\chi(\theta_1, \theta_2, \phi) = \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi - \cos \theta_1 \cos \theta_2.$$

Здесь $\chi(\theta_1, \theta_2, \phi)$ зависит от взаимной ориентации диполей, определяемой полярными углами θ_1, θ_2 и разностью азимутальных углов ϕ . При заданных ориентации и расстоянии два одинаковых диполя представляют собой систему связанных осцилляторов, обменивающихся энергией с частотой $\Omega = \beta/\omega$, причем энергия осцилляторов меняется как

$$U_1 = \frac{U_0}{2} (1 + \cos \Omega t), \quad (1.1)$$

$$U_2 = \frac{U_0}{2} (1 - \cos \Omega t).$$

Но такой обмен энергией является обратимым. Однако, под переносом энергии принято понимать необратимую ее передачу. Получить классическую модель необратимого переноса можно, предположив, что один из осцилляторов имеет очень большое затухание. В этих предположениях уравнения колебаний осцилляторов примут вид

$$\ddot{p} + \omega^2 p = \beta p_1,$$

$$\ddot{p}_1 + \gamma \dot{p}_1 + \omega^2 p_1 = \beta p.$$

Ища решение в виде $p = \exp(-\alpha t + i\omega t)$ и предполагая $\alpha \ll \omega$, получим $\alpha = \frac{\beta^2}{2\gamma\omega^2}$. Величина $w = 2\alpha$ характеризует скорость

уменьшения энергии колебаний диполя и соответствует в теории переноса энергии скорости переноса с размерностью c^{-1} . Она пропорциональна $1/R^6$. Другая модель необратимого переноса основана на предположении, что фаза колебаний взаимодействующих диполей сбивается в среднем через промежуток времени Δt и поэтому передача энергии по (1.1) происходит только в течении интервалов Δt . Положим $U_1(0) = U_0$, тогда

$$U_1(\Delta t) = \frac{U_0}{2} (1 + \cos \Omega \Delta t) \approx U_0 \left(1 - \frac{(\Omega \Delta t)^2}{4} \right),$$

$$U_1(2\Delta t) = U_0 \left(1 - \frac{(\Omega \Delta t)^2}{4} \right)^2,$$

$$U_1(t) = U_0 \left(1 - \frac{(\Omega \Delta t)^2}{4} \right)^{t/\Delta t},$$

или, если Δt достаточно мало, $U_1(t) = U_0 e^{-wt}$, где

$$w = \frac{1}{4} \Omega^2 \Delta t = \frac{\beta^2}{4\omega^2} \Delta t.$$

1.2 Теория Ферстера.

Квантово-механическая теория диполь-дипольного переноса энергии была развита Ферстером в 1948 г. Она основана на адиабатическом приближении и рассматривает перенос энергии в первом приближении теории возмущений. В соответствии с этим вероятность перехода между начальным и конечным состояниями выражается известной формулой (золотое правило Ферми) :

$$dW = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \delta(\Delta E),$$

где V_{if} – матричный элемент взаимодействия, ΔE – разность энергий конечного и начального состояний. Обозначим посредством D молекулу-донор энергии, а посредством A – молекулу-акцептор. Тогда в рамках адиабатического приближения волновые функции начального и конечного состояний выражаются произведениями

$$\Psi_i = \psi'_D \psi_A \varphi'_D \varphi_A ; \Psi_f = \psi_D \psi'_A \varphi_D \varphi'_A,$$

где ψ_D, ψ_A – электронные, а φ_D, φ_A – колебательные функции, штрихом отмечены волновые функции в возбужденном состоянии. В качестве энергии взаимодействия следует взять энергию взаимодействия для двух диполей p_D и p_A

$$V = \frac{1}{R} \left\{ \bar{p}_D \bar{p}_A - \frac{3}{R^2} (\bar{p}_D \bar{R})(\bar{p}_A \bar{R}) \right\} = -\chi \frac{|\bar{p}_D| |\bar{p}_A|}{R^3},$$

где χ - множитель, зависящий от взаимной ориентации диполей и направления соединяющего их радиус-вектора. При вычислении V_{if} необходимо провести усреднение по начальным состояниям и суммирование по конечным. Перенос происходит при сохранении общей энергии, т.е. $\Delta E = 0$, но может осуществляться при различных величинах $E'_D - E_D = E'_A - E_A = \hbar\omega$, где ω - частота в области перекрытия спектров люминесценции донора $F_D(\omega)$ и спектра поглощения акцептора $k_A(\omega)$. Имея в виду широкие непрерывные спектры, следует проводить интегрирование по ω . В результате получим следующее выражение для числа актов переноса в единицу времени :

$$W(R, \chi) = \frac{9\chi^2 c^4}{8\pi N_A \tau_{D0} n^4 R^6} \int F_D(\omega) k_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4},$$

где N_A - концентрация молекул акцептора, τ_{D0} - радиационное время жизни донора (т.е. время жизни при отсутствии нерadiационных потерь), а n - показатель преломления среды.

Теория Ферстера относится к случаю слабого взаимодействия, пренебрежимо мало меняющего спектры испускания и поглощения. Кроме того, в теории неявно содержится предположение, что после переноса происходит очень быстрая колебательная релаксация в молекуле акцептора, и поэтому обратный перенос можно рассматривать как независимый процесс. Очевидно также, что в теории предполагается, что фазы волновых функций некоррелированы, т.е. имеется случай некогерентного взаимодействия. Несмотря на эти ограничения, теория Ферстера имеет широкую область применимости.

Глава 2.

Полупроводящие полимеры.

2.1 Причины возникновения полупроводящих свойств .

Полимеры хорошо знакомы всем как гибкие, но прочные материалы. Менее известен тот факт, что некоторые полимеры могут проводить электрический ток и испускать свет. Этими свойствами обладают так называемые полупроводящие полимеры.

Общей отличительной чертой полупроводящих полимеров на основе углерода является наличие в них чередующихся одинарных и двойных углерод-углеродных связей. Двойная углерод-углеродная связь образуется, когда две из трех p -орбиталей углерода объединяются с $2s$ -орбиталью, формируя три sp^2 -гибридизованных орбитали. Они располагаются в одной плоскости, под углом 120° друг к другу, образуя три молекулярных σ -орбитали с соседними атомами, в том числе одну с углеродом. Третья p -орбиталь углерода, p_z , направлена перпендикулярно к гибридным орбиталям. Она перекрывается с p_z -орбиталями соседних атомов углерода, в результате чего образуется пара молекулярных π -орбиталей, простирающихся на всю полимерную цепь. Более низкая по энергии π -орбиталь (связывающая) является валентной зоной, а более высокая π^* -орбиталь (разрыхляющая) – зоной проводимости. Эта энергетическая щель и обеспечивает полимеру его полупроводящие свойства.

Но, чтобы функционировать как полупроводник, полимер должен удовлетворять еще двум условиям. Первое состоит в том, что σ -орбитали должны быть намного сильнее, чем π , чтобы сохранять молекулу в целости даже при наличии возбужденных состояний – дырок и электронов на π - и π^* -орбиталях соответственно (эти возбуждения полимера ослабляют π -орбитали, и молекула распадалась бы, если б не было прочных связывающих σ -орбиталей). Второе условие – в том, что π -орбитали соседних полимерных цепей должны перекрываться, так что электроны и дырки могли перемещаться во всех трех измерениях. К счастью, большое количество полимеров удовлетворяют всем этим условиям.

2.2 Перспективы применения .

Большинство полупроводящих полимеров имеют энергетическую щель в диапазоне 1,5-3,0 эВ, т.е. идеально подходят для создания электрооптических устройств, поглощающих или испускающих свет видимого диапазона. Самым приоритетным

применением их на сегодняшний день являются дисплеи, где полупроводящие полимеры могут служить в качестве рабочей среды в электролюминесцирующих светодиодах (LED-ах). Другим многообещающим применением таких полимеров является область фотоэлектрической энергетики. Здесь они могут быть использованы как солнечные элементы.

Наиболее широко используемый полимер – так называемый PPV (сокр. от poly(phenylene-vinylene)), имеющий энергетическую щель 2,5 эВ и испускающий желто-зеленый цвет.

Тем не менее, вызывает интерес и научная сторона исследований полупроводящих полимеров: они любопытны тем, что по своим электронным свойствам одновременно похожи на традиционные неорганические материалы, такие как кремний, и, например, светочувствительные биомолекулярные материалы.

Глава 3.

Электролюминесцирующие светодиоды.

3.1 Основные принципы.

В простейшем случае LED представляет собой тонкий слой полупроводящего полимера, зажатый между двумя электродами. Отрицательный электрод вводит в полимер электроны, а положительный – дырки. Когда электрон и дырка захватывают друг друга, они образуют нейтральный экситон, представляющий собой связанное возбужденное состояние, которое может релаксировать посредством испускания фотона. Этот процесс называется электролюминесценцией, т.к. испускание света вызывается электрическим полем между электродами.

Отрицательный электрод выбирается таким образом, чтобы иметь по возможности низкую работу выхода, чтобы электроны могли легко переходить в полимер. Положительный же, наоборот, должен иметь как можно большую работу выхода, чтобы эффективно «втягивать» электроны. Кроме того, один из электродов должен быть прозрачным в соответствующей области. Полностью удовлетворить всем этим требованиям трудно. В качестве положительного электрода в настоящее время часто применяется сплав индия с оксидом олова – ИТО – indium-tin oxide (этот материал оптически прозрачен), а в качестве отрицательного – кальций. Полимером же служит уже упоминавшийся PPV. И еще, как правило, между ИТО и полимером помещают буферный материал, промежуточный между ними по работе выхода. Это облегчает инжекцию дырок. Подобные устройства демонстрировали квантовый

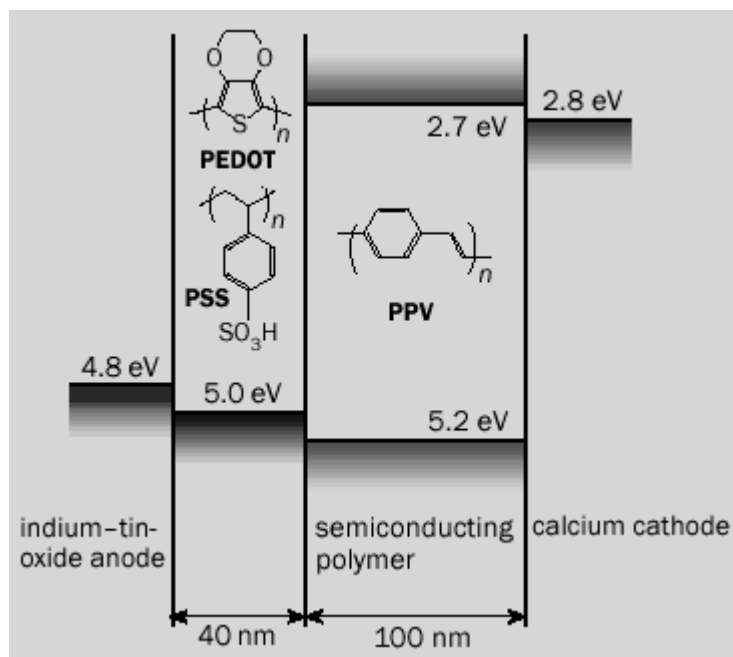


Рис.1.Простейший LED.

выход (число испущенных фотонов по отношению к числу инжектированных зарядов) до 10%.

3.2 Существующие реализации .

Ясно, что для практических применений требуются LED-ы, люминесцирующие в различных областях длин волн. При использовании простой схемы, описанной в предыдущем разделе, возникает необходимость подбора своего полимера для каждой области. А т.к. полимер этот, помимо величины энергетической щели, должен еще хорошо соответствовать электродам по уровням энергии на ее краях, а также удовлетворять другим условиям, уже затронутым выше, то подбор нужного превращается в серьезную проблему. По этой причине делаются попытки использовать один и тот же «приемник» (часто – полимер PPV), но только в качестве «преобразователя» электрической энергии в энергию электронного возбуждения. А уже эта энергия передается на люминесцирующую компоненту, находящуюся в непосредственном контакте с «приемником». Здесь решающую роль играют процессы переноса. Рассмотрим поверхностно некоторые возможные реализации этой идеи.

В работе [4] описаны LED-ы, использующие PPV и нанокристаллы неорганического полупроводника CdSe. В них PPV нанесен на ИТО-анод и играет роль переносчика дырок (hole transport layer – HTL). Неорганический слой, соседний с алюминиевым катодом,

состоит из нанокристаллов CdSe, пассивированных ZnS, полупроводником с большей шириной энергетической щели (см.рис.2).

Было обнаружено, что практически весь сигнал в электролюминесценции такого устройства генерируется в слое нанокристаллов с очень слабым вкладом от PPV. Тесты времени жизни показали обнадеживающие результаты : устройства работали более 50-100 часов. Внешний квантовый выход достигал 0.01%.

Большой интерес в связи с созданием LED-ов представляют дендримеры – молекулы «древовидной» структуры, из-за которой они и получили свое название. Их замечательное свойство состоит в том, что возбуждение периферических элементов «склонно» мигрировать к центру, в котором можно расположить молекулу красителя с нужным спектром люминесценции. Эта идея используется в работе [5]. В ней представлены результаты применения особого вида дендримеров с различными хромофорами в качестве красителя (см.рис.3). Как утверждается, процесс переноса энергии с периферии к центру осуществляется посредством миграции экситонов, а передача возбуждения на краситель – посредством Ферстеровского механизма.

Сходный метод был применен и в работе [6]. Там также использовались дендримеры с желаемым красителем в центре, «ветвями», допускающими образование и миграцию экситонов, и периферическими элементами, выбираемыми сообразно с внешними условиями. Таким образом, появляется возможность объединять «лучшие» свойства в одной молекуле, komponуя ее с достаточно большой свободой из различных элементов.

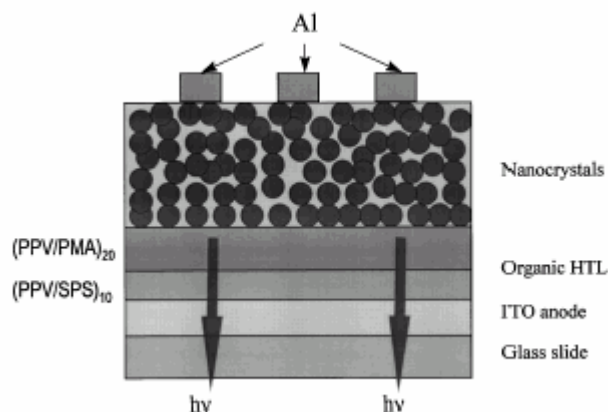


Рис.2.LED на CdSe.

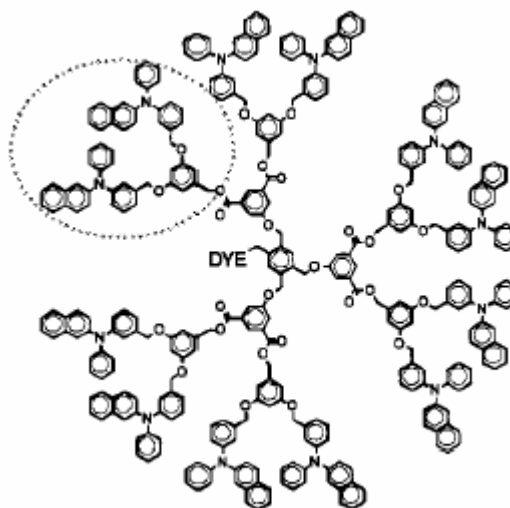


Рис.3.Пример дендримера.

Глава 4.

Экспериментальная часть.

4.1. Постановка задачи.

Определенный интерес для создания LED-ов представляет смесь PPV с органическим красителем THIATS, люминесцирующим в красной области спектра. Оказывается, что имеет место эффективный перенос энергии электронного возбуждения с полимера на краситель. Для исследования некоторых характеристик этого процесса был поставлен эксперимент. Главным обстоятельством, позволяющим его провести, является то, что спектры поглощения PPV и THIATS не перекрываются. Поэтому, возбуждая лазером смесь на длине волны, соответствующей максимуму поглощения полимера, по спектру люминесценции можно судить о наличии и эффективности переноса энергии. Дополнительную информацию можно получить, проведя измерения спектров при различных температурах, что и было сделано (от 4.2К, температуры жидкого гелия, до комнатной).

4.2. Экспериментальная установка.

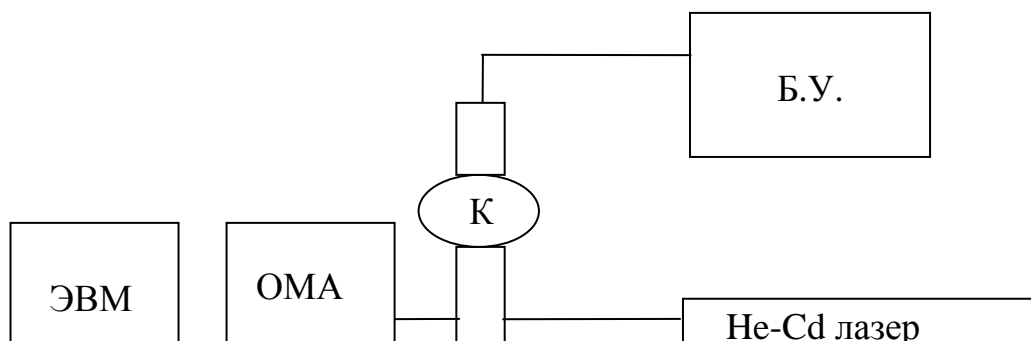


Рис.4.Схема установки.

В работе было использовано следующее оборудование (см.рис.4). Возбуждение осуществлялось гелий-кадмиевым лазером (441,6 нм). Образец представлял собой слой смеси PPV-THIATS, нанесенный на стеклянную подложку и покрытый защитным слоем алюминия. Во время эксперимента образцы помещались в криостат К. В качестве криоагентов использовались жидкие азот и гелий.

Управление температурой осуществлялось электронным блоком управления Б.У. Люминесценция регистрировалась спектрографом ОМА (оптический многоканальный анализатор).

4.3.Результаты и некоторые выводы.

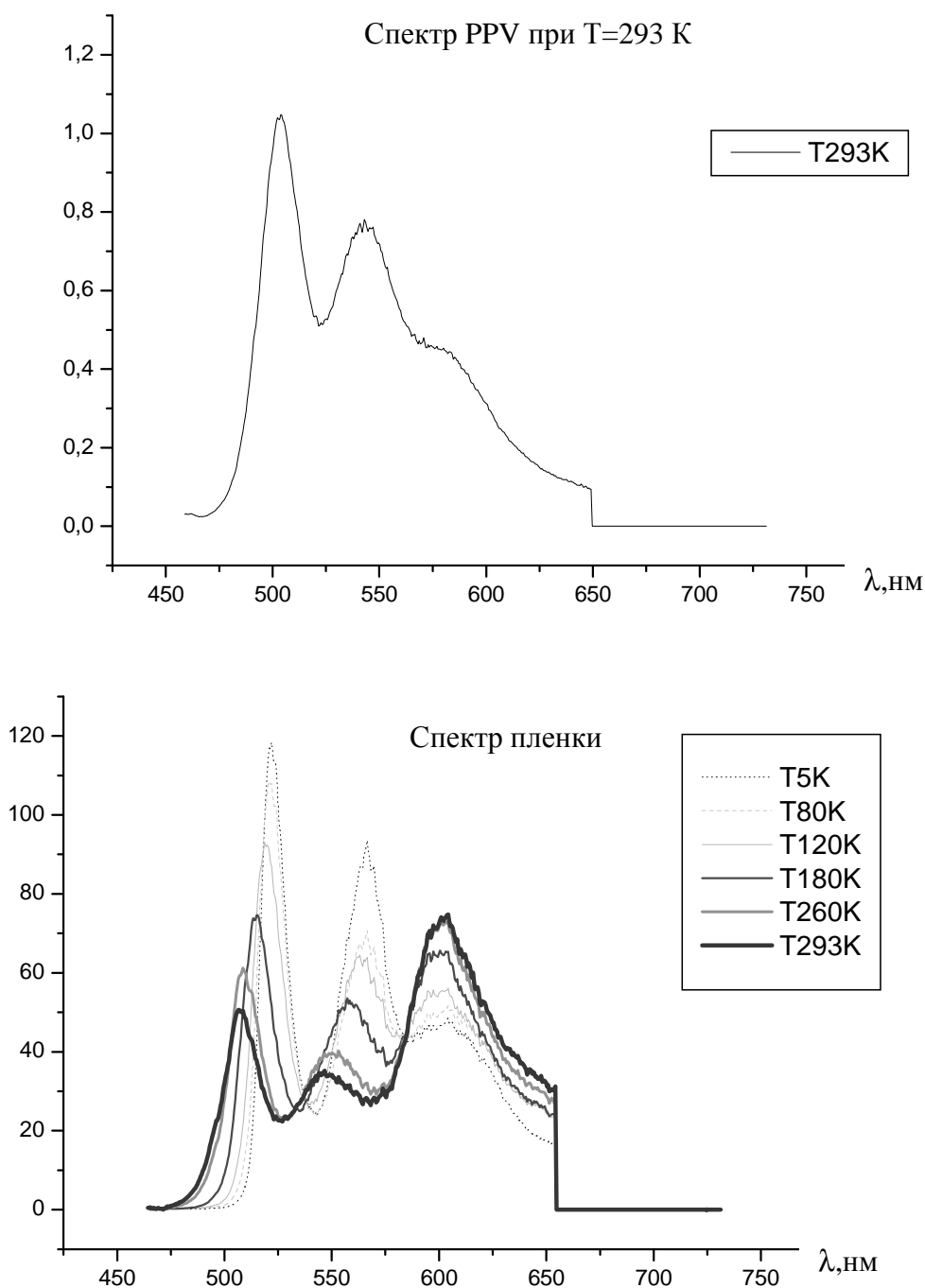


Рис.5.Некоторые полученные спектры

Были получены спектры люминесценции образцов с различными концентрациями красителя при температурах из

диапазона от 5 К до комнатных. Используя их, можно приближенно оценивать эффективность переноса энергии, например, по отношению мощности излучения в области люминесценции красителя к мощности в области люминесценции полимера. Для исследованных концентраций (от 40 до 6500 мономеров PPV на одну молекулу THATS) эффективность переноса монотонно возрастала с увеличением концентрации THATS. Что до температуры, то зависимость в большинстве случаев была также монотонной : с ростом температуры росла и эффективность переноса (см.рис.5).

Итак, обнаружена довольно сильная зависимость эффективности переноса энергии электронного возбуждения от температуры. Любопытно, что в рамках Ферстеровской теории это объяснить затруднительно : явной зависимости от температуры в ней нет, а спектры столь сильно исказиться не могли. Объяснением может послужить механизм диффузии экситонов. Известно, что миграция экситонов описывается диффузионным уравнением с коэффициентом диффузии, зависящим от температуры как раз таким образом, что с нагревом диффузия ускоряется. А т.к. помимо диффузии экситонам свойственно релаксировать, то чем «активнее» миграция, тем большее число экситонов будут иметь возможность быть захваченными красителем. Отсюда и зависимость эффективности переноса от температуры.

Список литературы.

1. М.Д.Галанин , «Люминесценция молекул и кристаллов».М.: «Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН»,1999.
2. В.А.Кизель , «Практическая молекулярная спектроскопия».М: Издательство МФТИ,1998.
3. R.Friend , J.Burroughes , T.Shimodo , «Polymer diodes» , Physics world,1999.
4. F.Mattoussi , L.H.Radzilowsky , B.O.Dabbousi , E.L.Thomas , M.G.Bawendi , M.F.Rubner , «Electroluminescence from heterostructures of poly(phenylene vinylene) and inorganic CdSe nanocrystals» , J. Applied Physics , vol.83 , num.12 , 1998.
5. A.W.Freeman, S.C.Koene, P.R.Malenfant, M.E.Thompson, J.M.Frechet, «Dendrimer-containing light emitting diodes : toward site-isolation of chromophores», J. Am. Chem. Soc.2000,122,12385-12386.
6. M.Halim, I.D.W.Samuel, J.N.G.Pillow, P.L.Burn, «Conjugated dendrimers for LEDs : control of color», Synthetic Metals 102(1999).