



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА**

**ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ И ВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ**

**ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК  
ОЛИГОТИОФЕН-ФЕНИЛЕНОВ**

***ДИПЛОМНАЯ РАБОТА  
СТУДЕНТКИ 6-ГО КУРСА  
КУДРЯШОВОЙ Л.Г.***

*ДОПУЩЕНА К ЗАЩИТЕ  
«\_\_\_» ДЕКАБРЯ 2015 Г.*

*ЗАВ. КАФЕДРОЙ ОФИВП*

*Д.Ф.-М.Н., ПРОФ. МАКАРОВ В.А.*

*НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ*

*Д.Ф.-М.Н., ПРОФ. ПАРАЩУК Д.Ю.*

**МОСКВА, 2016**

## Содержание

<b>1. ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>1</b>
1.1. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ.....	1
1.2. СВОЙСТВА ТИОФЕН-ФЕНИЛЕНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ (ТФО).....	2
1.3. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ .....	4
<b>2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ</b> .....	<b>5</b>
2.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ (ФЛ) РАСТВОРОВ ТФО .....	5
2.2. МЕТОДЫ РОСТА КРИСТАЛЛОВ .....	6
2.2.1. <i>Рост из раствора методом медленного испарения</i> .....	6
2.2.2. <i>Рост из смеси хорошего и плохого растворителей</i> .....	7
2.2.3. <i>Рост из паровой фазы</i> .....	8
2.3. МЕТОД ИНТЕГРИРУЮЩЕЙ СФЕРЫ (ИС).....	9
2.4. РЕАБСОРБЦИЯ ФЛ.....	15
2.5. ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ В ИС .....	17
2.6. ВРЕМЯ-РАЗРЕШЁННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ФЛ .....	18
<b>3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ</b> .....	<b>20</b>
3.1. ТИПИЧНЫЕ СПЕКТРЫ И ВКВ ФЛ.....	20
3.2. ВКВ ФЛ И ПОЛЯРИЗАЦИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ.....	24
3.3. СРАВНЕНИЕ ВКВ ФЛ РАЗЛИЧНЫХ ОБРАЗЦОВ.....	26
3.4. КИНЕТИКИ ФЛ РАСТВОРОВ И КРИСТАЛЛОВ .....	28
3.5. КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ.....	33
<b>4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ</b> .....	<b>35</b>
<b>5. БЛАГОДАРНОСТИ</b> .....	<b>37</b>
<b>6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	<b>38</b>
<b>7. ПРИЛОЖЕНИЕ</b> .....	<b>41</b>

# 1. Введение

## 1.1. Органические полупроводники для оптоэлектроники

В последние годы всё больший интерес научных групп всего мира вызывает сравнительно молодая область фундаментальных исследований и прикладных разработок – органическая оптоэлектроника. Органические светодиоды (organic light emitting diodes, OLEDs) уже стали коммерческим продуктом, а существующие прототипы устройств на их основе (гибкие дисплеи, широкоформатные экраны, источники света и т. д.) обладают рядом важных преимуществ над жидкокристаллическими аналогами. Органическая электроника может быть гибкой и прозрачной, а её производство и утилизация гораздо дешевле, чем производство и утилизация кремниевых и композитных неорганических полупроводников.

Высокий практический интерес на сегодняшний день представляет создание органических светотранзисторов (organic light emitting transistors, OLETs) и инжекционных лазеров на базе органических кристаллов. Создание органических светотранзисторов позволит упростить и сделать более дешёвым производство широкоформатных дисплеев. Дело в том, что существующие прототипы органических дисплеев в действительности представляют собой матрицу из управляющих кремниевых транзисторов, поверх которой расположен слой органических светодиодов. Само по себе создание таких многослойных матриц чрезвычайно трудоёмко, соответствующие технологии не могут быть развиты до промышленного уровня, а базовые управляющие устройства по-прежнему остаются неорганическими.

Проводящими свойствами органические молекулы обязаны наличию перекрывающихся  $\pi$ -орбиталей (см. Рисунок 1).

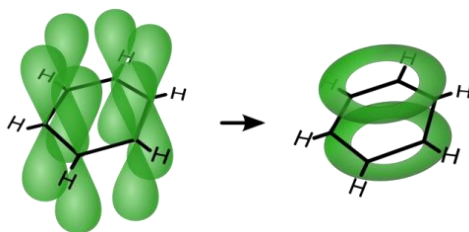


Рисунок 1. Формирование общей  $\pi$ -орбитали в молекуле бензола.

В качестве органических полупроводников используются полимеры или олигомеры с системой  $\pi$ -сопряжённых связей. Олигомеры – это молекулы

фиксированной длины, в отличие от полимеров, представляющих собой длинные цепные молекулы из повторяющихся элементарных звеньев. Благодаря небольшой длине олигомеры могут сравнительно легко образовывать высокоупорядоченные кристаллические структуры.

В кристаллической плёнке существенно меньше дефектов, чем в полимерной, как следствие – меньше центров тушения люминесценции, выше её квантовый выход.

Фото- и электрофизические свойства олигомеров широко варьируются в зависимости от концевых групп, длины цепи, типа элементарных звеньев и порядка их следования. Всё это открывает широкие возможности для использования полупроводниковых олигомеров в оптоэлектронике.

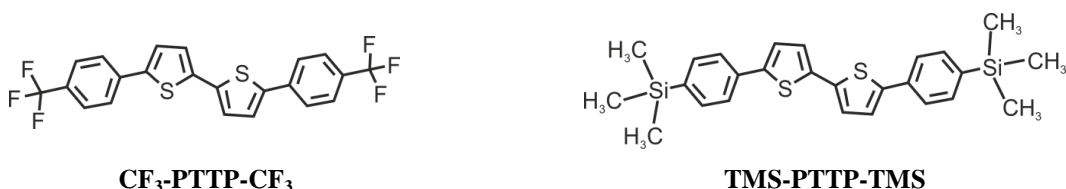
## **1.2. Свойства тиофен-фениленовых олигомеров (ТФО)**

Рабочие характеристики органических светотранзисторов определяются подвижностью носителей заряда и эффективностью люминесценции в активном слое. Органические материалы для создания эффективных светотранзисторов должны проявлять высокие люминесцентные свойства и эффективный транспорт зарядов. Эти качества трудно совместить, так как сильное межмолекулярное взаимодействие, необходимое для быстрого транспорта зарядов, обычно влечёт за собой существенное тушение люминесценции [1].

Среди множества органических полупроводниковых материалов наиболее многообещающими для оптоэлектроники оказались  $\pi$ -сопряжённые олигомеры, содержащие ароматические группы тиофен-фениленов [2], фуран-тиофенов [3] и фуран-фениленов [4]. В литературе показано, что именно монокристаллические плёнки проявляют наилучшие свойства для органических полевых транзисторов (organic field effect transistors, OFETs) [5] и органических светотранзисторов [2] из-за упорядоченной структуры кристалла и существенного межмолекулярного перекрытия  $\pi$ -орбиталей. Кроме того, в органических полевых транзисторах реализуется транспорт носителей заряда фактически на поверхности полупроводника [6], контактные области проявляют металлическую проводимость [7], а фотоэлектрические измерения косвенно указывают на внутреннюю квантовую эффективность около 100% [8]. Среди полупроводниковых органических кристаллов, сочетающих высокий выход люминесценции и эффективный зарядовый транспорт, одними из наиболее изучаемых сегодня являются тиофен-фениленовые олигомеры (ТФО) [2]. Монокристаллы ТФО демонстрируют высокий

внешний квантовый выход фотолюминесценции (до 35%) [9, 10] и подвижность носителей заряда  $\sim 0.1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [11].

В данной работе были изучены люминесцентные свойства двух ТФО:  $\text{CF}_3\text{-PTTP-CF}_3$  и  $\text{TMS-PTTP-TMS}$  – с одинаковыми  $\pi$ -сопряжёнными ядрами (фенилен-тиофен-тиофен-фенилен, PTTP), но с различными концевыми заместителями — трифторметил ( $\text{CF}_3$ ) и триметил-силил (TMS) (Рисунок 2).



**Рисунок 2. Структурные формулы исследуемых ТФО.**

Для получения органических кристаллов разработаны два класса методов: рост из раствора и парофазный физический транспорт (physical vapor transport, PVT). Применительно к ТФО различные растворные методы для получения высокоупорядоченных монокристаллических плёнок подробно обсуждаются в работе [12]. Принято полагать, что с точки зрения технологии производства органических полупроводниковых устройств, рост плёнок из раствора более воспроизводимый и требует меньших затрат на реализацию в промышленных масштабах. Но в конечном счёте, для выбора и дальнейшего развития того или иного метода роста кристаллов важно знать, влияет ли способ получения кристаллической плёнки на её фото- и электрофизические свойства.

Одной из основных фотофизических характеристик полупроводникового материала для оптоэлектроники выступает эффективность люминесценции. Для численной оценки эффективности фотолюминесценции используется понятие внешний квантовый выход (ВКВ ФЛ) – отношение числа испущенных люминесцентных фотонов к числу поглощённых фотонов возбуждения. Сама по себе оценка ВКВ ФЛ тонких кристаллических плёнок представляет собой нетривиальную экспериментальную задачу из-за отражения от гладких поверхностей плёнки, волноводного эффекта, неоднородного пространственного распределения поглощаемого и испускаемого излучения, а также сильной оптической анизотропии. Поэтому для измерения ВКВ ФЛ в тонких плёнках обычно используют метод интегрирующей сферы (ИС) [13]. Метод ИС отличается относительной простотой реализации и достоверностью получаемых результатов.

### 1.3. Постановка задачи

Целью настоящей работы – оценка перспективности кристаллов ТФО  $\text{CF}_3\text{-PTTP-CF}_3$  и  $\text{TMS-PTTP-TMS}$  для оптоэлектроники. В связи с этим были поставлены следующие основные задачи:

1. Вырастить кристаллы ТФО различными методами, изучить качество их поверхности и их кристаллическую структуру.
2. Измерить ВКВ ФЛ монокристаллов ТФО методом ИС. Определить и по возможности минимизировать ошибку метода.
3. Изучить и учесть влияние эффекта реабсорбции (самопоглощения ФЛ) на ВКВ ФЛ кристаллов.
4. Определить, зависит ли измеренное в ИС значение ВКВ ФЛ от параметров возбуждения, расположения образца и других условий измерения.
5. Изучить кинетики ФЛ в образцах ТФО. Определить и сравнить характерные скорости излучательных и безызлучательных процессов в кристаллах и растворах.
6. Предложить методы получения кристаллов изучаемых ТФО с наилучшими люминесцентными свойствами.

## 2. Образцы и методики измерений

### 2.1. Приготовление и фотолюминесценция (ФЛ) растворов ТФО

Схемы синтеза молекул ТФО  $\text{CF}_3\text{-PTTP-CF}_3$  и  $\text{TMS-PTTP-TMS}$  приведены в работе [12]. Чистота и молекулярная структура синтезированных ТФО были подтверждены методами ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и элементного анализа [12].

Спектрально-люминесцентные характеристики жидких разбавленных растворов ТФО определялись при концентрациях  $10^{-8} - 10^{-5}$  моль/л в тетрагидрофуране (ТГФ) [12]. Спектры поглощения получали на спектрофотометре Shimadzu UV-2501PC при спектральной ширине щели монохроматора 2 нм. Спектры ФЛ разбавленных растворов измеряли в режиме счёта фотонов на последовательных временных интервалах. Спектральная ширина щели монохроматоров сканирующего спектрофлуориметра – 2 нм. Квантовый выход люминесценции исследуемых соединений определялся путём сравнения с известным квантовым выходом стандартов по методу измерения флуоресценции оптически разбавленных растворов [14]. В качестве стандартов для измерения квантового выхода использовали растворы *n*-терфенила, фенилфенилоксазола, антрацена, 1,4-бис-(5-фенилоксазол-2)бензола и родамина 6Ж.

Спектры ФЛ растворов [15] ТФО лежат в видимой области (от 400 до 650 нм). Они имеют одинаковую форму с двумя заметными максимумами, соответствующими различным колебательным переходам (см. Рисунок 3).

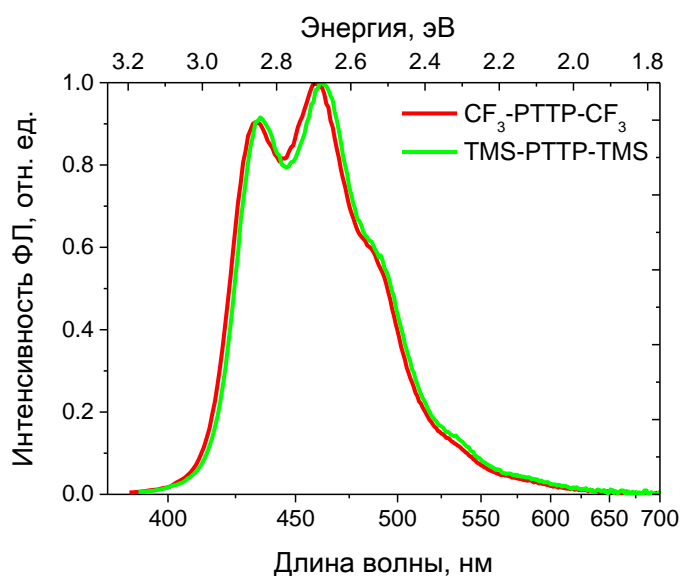


Рисунок 3. Спектры ФЛ разбавленных растворов ТФО в тетрагидрофуране (ТГФ) [15].

Максимумы люминесценции TMS–PTTP–TMS расположены на 435 нм и 460 нм. Спектр ФЛ CF<sub>3</sub>–PTTP–CF<sub>3</sub> смещён относительно спектра TMS–PTTP–TMS в коротковолновую область на 3 нм (вероятно, за счёт меньшей поляризуемости концевых групп). ВКВ ФЛ разбавленных растворов CF<sub>3</sub>–PTTP–CF<sub>3</sub> и TMS–PTTP–TMS в тетрагидрофуране составляет (20±2)% [15].

Твёрдые растворы ТФО готовились методами совместной экструзии (Micro Compounder, DACA Instruments) Паралоида В-72 (Paraloid В-72, Rohm and Haas) с молекулами TMS-PTTP-TMS при 180°С. Скорость вращения экструдера плавно изменялась от 90 рад/мин до 360 рад/мин. После 5 минут перемешивания из полученной композиции формировался стержень путём продавливания через круглую фильеру. Стержень подвергли горячему прессованию на гидравлическом прессе (Specas Atlas<sup>TM</sup> Manual 15T) при температуре 150°С и давлении 5 МПа и получили плёнку TMS-PTTP-TMS с концентрацией молекул 0,02 г/л и толщиной 420 мкм [16].

## **2.2. Методы роста кристаллов**

Ниже перечислены методы роста, использованные для получения экспериментальных образцов. Кристаллы ТФО имеют вид пластин с характерным латеральным размером до нескольких миллиметров и толщиной от одного до десяти микрон. Методы роста из растворов описаны в работе [12].

### **2.2.1. Рост из раствора методом медленного испарения**

Для роста кристаллов методом медленного испарения раствор чистого ТФО в подходящем растворителе помещается в сосуд с полупроницаемой крышкой (см. Рисунок 4). За счёт медленного испарения растворителя на поверхности раствора образуется более холодная область с критической концентрацией ТФО и начинается кристаллизация. Концентрация раствора и тип растворителя подбирались в соответствии с теорией химической кинетики растворов и экспериментальными наблюдениями (см. [12]). Параметры использованных в данной работе растворов представляет Таблица 1. Через определённое время на поверхности раствора образуются пластинки размером несколько миллиметров. Их извлекали из раствора и ламинировали с помощью капли этанола или глицерина на стеклянные подложки для последующих измерений.





Рисунок 4. Рост кристаллов методом медленного испарения из раствора.

ТФО	Растворитель	T, °C	C <sub>н</sub> , г/л	Время, дни
CF <sub>3</sub> -PTTP-CF <sub>3</sub>	Толуол	24	0,9	16
TMS-PTTP-TMS	Толуол	24	1,3	9

Таблица 1. Параметры растворов для роста кристаллов методом медленного испарения растворителя.

### 2.2.2. Рост из смеси хорошего и плохого растворителей

Для роста кристаллов из смеси растворителей порошок чистого ТФО растворяют в смеси хорошего (толуол) и плохого (изопропанол или этанол) растворителей, взятых в равных количествах. Открытую ёмкость с раствором оставляют в плотно закрытой банке с небольшим количеством плохого растворителя на дне. Кристаллы ТФО в виде пластинок образуются на поверхности растворителя (см. Рисунок 5).

Данный метод позволяет получить крупные пластинчатые кристаллы с латеральным размером до 5–7 мм и с областями молекулярной гладкости 10×10 мкм (см. Рисунок 6) за достаточно короткие сроки (1–2 дня) [12].

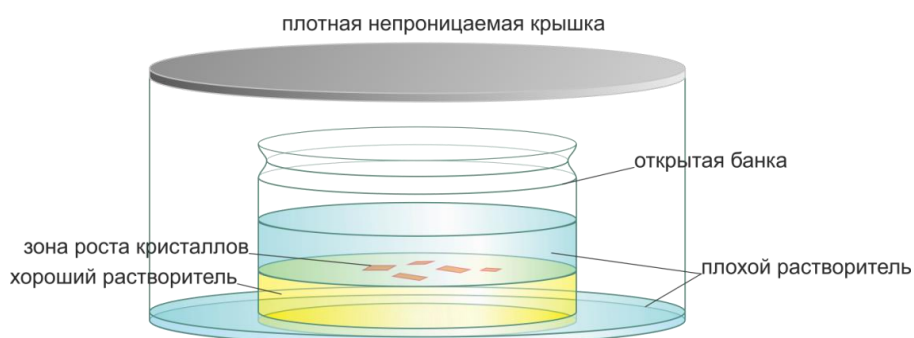


Рисунок 5. Схема роста кристаллов из смеси хорошего и плохого растворителя.

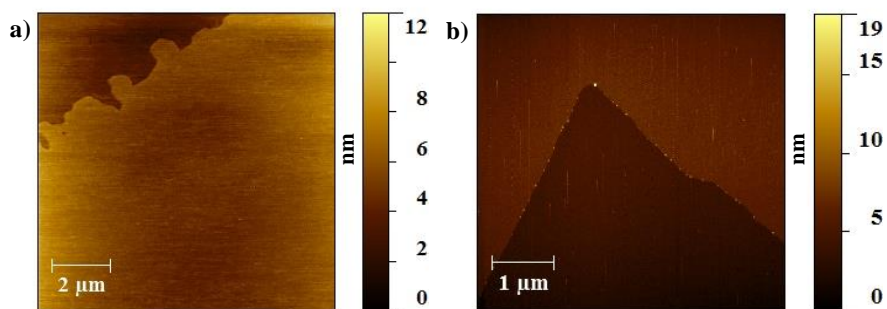


Рисунок 6. Топография поверхности центральных зон кристаллов TMS–PTTP–TMS (a) и CF<sub>3</sub>–PTTP–CF<sub>3</sub> (b), выращенных из смеси растворителей [12].

### 2.2.3. Рост из паровой фазы

Использовался хорошо известный метод физического парового транспорта, в котором молекулы ТФО сублимируются из твердой фазы и переносятся ламинарным потоком газа к зоне роста, где происходит их осаждение и кристаллизация за счёт градиента температуры (см. Рисунок 7). Рост происходит в кварцевой трубе достаточно малого диаметра для установления ламинарного потока гелия. Подходящий диаметр трубы определяется из оценки числа Рэлея (см. работу [17]). В настоящем эксперименте использовалась труба диаметром 2 см.

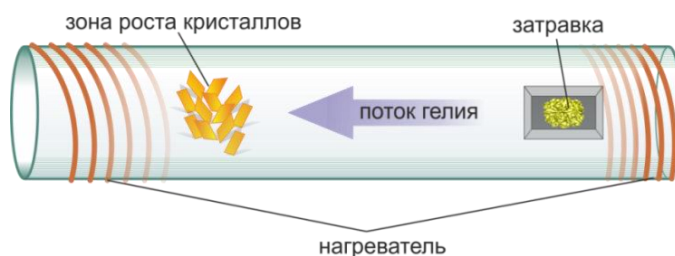
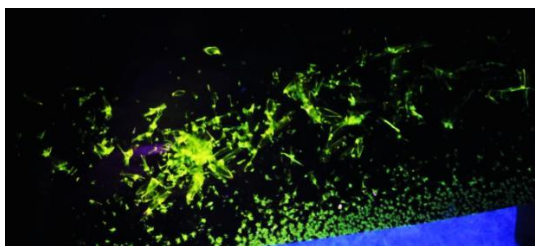


Рисунок 7. Схема роста кристаллов методом паровозного физического транспорта.

Температура в трубе задаётся нагревателем в виде проволочной обмотки. Изменением плотности обмотки достигается градиент температуры вдоль длины трубы. В начале трубы размещается порошок ТФО. Максимальная температура (250–280°C в зависимости от типа ТФО) достигается в области, где расположен порошок молекул ТФО, для эффективной сублимации. Молекулы ТФО переносятся вдоль трубы потоком гелия. Скоростью потока и градиентом температуры определяется зона роста кристаллов. Для удобства извлечения готовых кристаллов в трубе изначально размещается подложка – очищенный лист фольги или пластинка кварца. Кристаллы вырастают перпендикулярно плоскости подложки (Рисунок 8).



**Рисунок 8. Кристаллы  $\text{CF}_3\text{-PTTP-CF}_3$ , выросшие на фольге из паровой фазы, люминесцируют в свете ультрафиолетового диода.**

Метод осаждения из паровой фазы позволяет получить кристаллы с характерным размером 1–3 мм весьма быстро (от 5 до 10 часов в зависимости от ТФО) при более экономичном расходовании вещества по сравнению с растворными методами. Плёнки получаются существенно тоньше (до 2 мкм), чем в растворе, они отличаются малым количеством дефектов, обе их поверхности гладкие (у растворных же кристаллов на поверхности, обращённой к хорошему растворителю, образуются наслоения и пирамиды). Кроме того, при росте из паровой фазы кристаллы очищаются от остаточных продуктов синтеза с большей или меньшей, чем у исследуемого ТФО, молекулярной массой.

### **2.3. Метод интегрирующей сферы (ИС)**

Измерение внешнего квантового выхода фотолюминесценции (ВКВ ФЛ) в тонких кристаллических плёнках представляет собой сложную экспериментальную задачу по следующим причинам:

- отражение от гладких поверхностей плёнки;
- волноводный эффект в объёме плёнки (излучение выходит только из краёв монокристалла и из дефектных областей);
- неоднородное пространственное распределение излучения;
- сильная оптическая анизотропия кристалла.

При таких условиях невозможно применять развитый для разбавленных растворов метод относительного определения квантового выхода по сравнению с известными люминофорами [14]. Поэтому для твёрдых образцов был разработан метод абсолютного измерения ВКВ ФЛ – метод интегрирующей сферы (ИС) [13, 18].

Определение ВКВ ФЛ одного образца включает в себя три измерения [13]. Измерение (а) проводится без образца, в измерении (b) образец размещается в сфере вне лазерного пучка, в измерении (c) образец находится в сфере непосредственно на

пути лазерного пучка (схема установки – см. Рисунок 9, последовательность измерений – см. Рисунок 10).



Рисунок 9. Схема установки для измерения ВКВ ФЛ.

В качестве возбуждающего излучения использовался пучок полупроводникового лазера длиной волны 400 нм и мощностью до 100 мВт. Изнутри ИС диаметром 8,75 см (819С-SL-3.3, Newport) покрыта спектралоном (Spectralon) с коэффициентом диффузного отражения  $> 99\%$  в диапазоне 400 – 1500 нм и  $> 95\%$  в диапазоне 250 – 2500 нм (практически идеальный ламбертовский отражатель). Излучение выводится через небольшое отверстие в стенке сферы по волоконному волноводу на спектрометр комбинационного рассеяния InVia (Renishaw), интегрированный с конфокальным оптическим микроскопом Leica DM 2500M. Для предотвращения прямого попадания лазерного пучка на вход спектрометра отверстие в сфере прикрывается защитной пластинкой из спектралона (см. Рисунок 10).

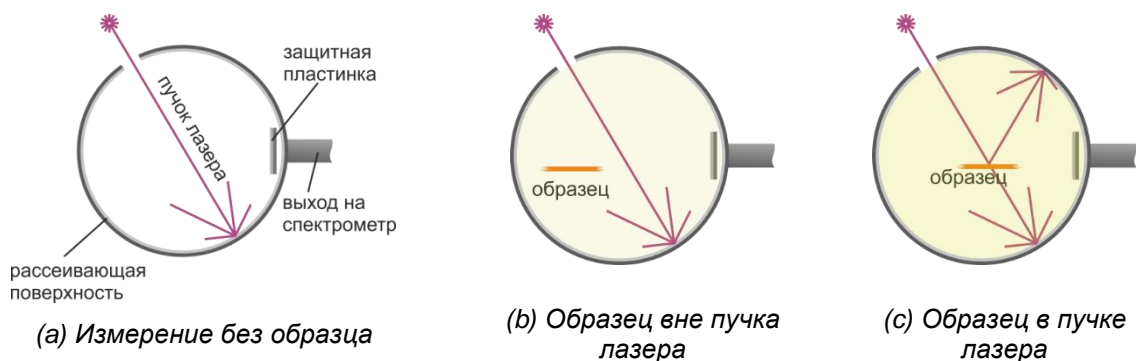


Рисунок 10. Последовательность измерений в интегрирующей сфере (ИС).

В результате получаются три спектра с лазерными пиками  $L$  (см. Рисунок 11). Спектры нормированы на максимум – пик излучения лазера в измерении (а). Площади под лазерными пиками  $L_a$ ,  $L_b$  и  $L_c$  (в измерениях (а), (b) и (с) соответственно) пропорциональны числу непоглощённых лазерных фотонов; площади под люминесцентной частью спектров  $P_b$  и  $P_c$  (измерения (b) и (с) соответственно, образец находится в сфере) пропорциональны числу излучённых кристаллом фотонов.

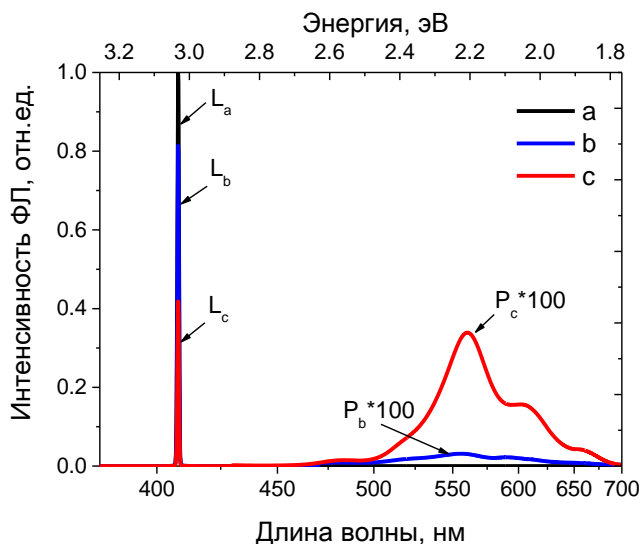


Рисунок 11. Характерный вид спектров, получаемых в ИС.

Предположим, что в измерении (b) часть  $\mu$  лазерного излучения, рассеянного стенками сферы, поглощается образцом. В измерении (с) пучок падает непосредственно на образец, в результате чего некоторая часть  $A$  исходного (не рассеянного) лазерного излучения сразу поглощается. Оставшаяся часть  $(1 - A)$  отразится, пройдёт сквозь кристалл или мимо кристалла, после чего будет рассеяна на стенках сферы, затем часть  $\mu$  этого рассеянного излучения будет также поглощена кристаллом.

Исходя из приведённых рассуждений, получаем следующие уравнения [13]:

$$L_b = L_a(1 - \mu); \quad (1)$$

$$L_c = L_a(1 - A)(1 - \mu); \quad (2)$$

Отсюда легко выражается коэффициент поглощения образца за один проход лазерного излучения:

$$A = 1 - \frac{L_c}{L_b}; \quad (3)$$

Ключевое предположение при выводе данных формул заключается в том, что на всех внутренних участках сферы свет рассеивается одинаково. Тогда результат многократного рассеяния не зависит, во-первых, от положения образца по отношению к стенкам сферы, во-вторых, от места падения света на стенку сферы. Это предположение правдоподобно ввиду симметрии задачи, равномерного и покрытия спектралом поверхности сферы и малого размера образца по сравнению с внутренним диаметром сферы. Кроме того, экспериментально проверено, что интенсивность на выходе не меняется при изменении места падения лазерного пучка на стенку сферы.

Итак, предполагая, что не имеет значения, где именно рассеялся пучок лазера, а полный сигнал, приходящий на спектрометр в измерении (b) равен  $(L_b + P_b)$ , получаем, что вклад рассеянного лазерного излучения в спектр (c) составляет  $(1 - A)(L_b + P_b)$ .

Люминесцентные фотоны, испущенные плёнкой в результате поглощения лазерного пучка, дают вклад  $(\eta L_a A)$  в спектр измерения (c), где через  $\eta$  обозначен ВКВ ФЛ. Следовательно, полный сигнал, поступающий на спектрометр в схеме (c), равен:

$$L_c + P_c = (1 - A)(L_b + P_b) + \eta L_a A; \quad (4)$$

Отсюда выражаем значение ВКВ ФЛ:

$$\eta = \frac{P_c - (1 - A)P_b}{L_a A}; \quad (5)$$

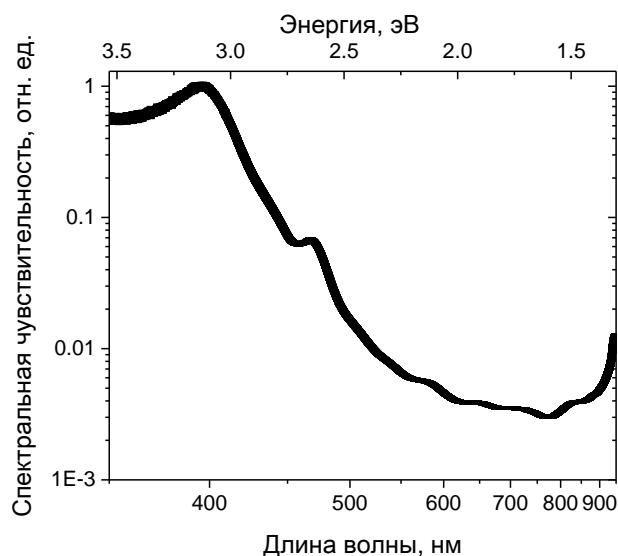
Перед началом измерений была проведена калибровка спектрометра InVia. Для измерения использовался опорный источник излучения: лампа СИ 8-200 с известным спектром  $S_{true}(\lambda)$  от 350 до 1200 нм, охватывающим весь диапазон люминесцентных измерений. Спектрометром InVia в схеме для измерения ВКВ ФЛ, при освещении калиброванной лампой СИ 8-200 [19] входного отверстия ИС измерялся его спектр  $S_{InVia}(\lambda)$ . По отношению опорного спектра  $S_{true}(\lambda)$  и спектра  $S_{InVia}(\lambda)$  рассчитывали спектральную чувствительность спектрометра InVia по формуле:

$$S(\lambda) = \frac{S_{true}(\lambda)}{S_{InVia}(\lambda)}; \quad (6)$$

Рассчитанную кривую чувствительности (см. Рисунок 12) умножали на все получаемые спектры при измерениях ВКВ ФЛ.

Погрешность для каждой точки кривой спектральной чувствительности в диапазоне измерений 380 – 780 нм составляет не более 7%. Обозначим через  $\epsilon = 7\%$

максимальную относительную погрешность калибровки, интенсивность в точке  $i$  измеренного спектра через  $x_i$ , а соответствующую ей относительную погрешность – через  $\epsilon_i$ .



**Рисунок 12. Спектральная чувствительность установки для измерения ВКВ ФЛ.**

Все используемые для расчёта ВКВ ФЛ величины находятся как площади под соответствующими спектрами, поэтому для их относительной погрешности (при фиксированном интервале  $\Delta\lambda$  между двумя соседними точками спектра) можно записать:

$$\epsilon_{L,P} = \frac{\sqrt{\sum(\epsilon_i \cdot x_i \cdot \Delta\lambda)^2}}{\sum(x_i \cdot \Delta\lambda)} = \frac{\sqrt{\sum(\epsilon_i \cdot x_i)^2}}{\sum x_i} < \epsilon \cdot \frac{\sqrt{\sum x_i^2}}{\sum x_i} = \epsilon \cdot \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{(\sum x_i)^2}} \ll \epsilon \quad (7)$$

Последнее неравенство верно, так как по своему физическому смыслу все  $x_i > 0$  и суммирование идёт по достаточно большому числу точек (в наших экспериментах не менее 100). Таким образом,  $\epsilon_{L,P} \ll \epsilon$ , то есть относительная погрешность всех измеряемых величин  $L$  и  $P$ , связанная с ошибкой калибровки, много меньше 7% (в нашем случае около 0,1%).

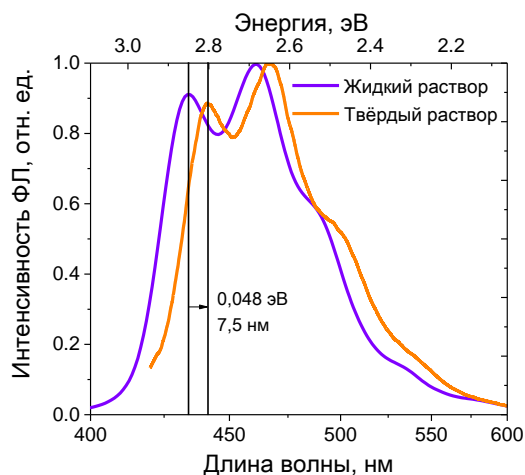
Более существенный вклад в ошибку ВКВ ФЛ вносит нестабильность интенсивности возбуждающего излучения лазера. При каждом измерении ВКВ ФЛ интенсивность лазера контролировали в начале (измерение (с)) и в конце измерения – при отсутствии образца. Для всех представленных экспериментов нестабильность лазера составляла не более 2–3%, она учитывалась в относительной погрешности всех измеряемых величин.

Были измерены сигналы ИС от используемых подложек и держателей, чтобы убедиться, что они не вносят вклада в спектры ФЛ. Для уменьшения влияния фоновых источников все измерения ВКВ ФЛ проводились в тёмной комнате. По этой причине, а также за счёт достаточно сильного сигнала ФЛ от изучаемых ТФО, относительная ошибка, вносимая шумом, была меньше 1%. Кроме того, контролировали интенсивность возбуждающего излучения, чтобы образец не деградировал в процессе измерений.

Итак, суммарная относительная погрешность всех измеряемых величин  $L$  и  $P$  составляла не более 4%. Это позволило рассчитывать ВКВ ФЛ кристаллов по формуле (5) с абсолютной погрешностью не более 2%.

Несмотря на формально малую погрешность измерений, ВКВ ФЛ одного и того же образца может существенно зависеть от поляризации возбуждающего излучения по отношению к кристаллу. Данный вопрос требует особого рассмотрения и обсуждается ниже в разделе *Результаты*.

Для проверки достоверности спектральной калибровки методом ИС были получены спектры твёрдого раствора TMS–PTTP–TMS. Нормированные спектры твёрдых и жидких растворов имели практически одинаковую форму в пределах погрешности, что указывает на отсутствие агрегации молекул ТФО в твёрдом растворе. Спектры разбавленного жидкого и твёрдого раствора TMS–PTTP–TMS смещены друг относительно друга на 0,05 эВ (см. Рисунок 13), что следует приписать батохромному сдвигу из-за разницы в показателях преломления растворителей ( $n_{\text{ТФО}}=1,405$  и  $n_{\text{пар.}}=1,483$ ).



**Рисунок 13. Спектры фотолюминесценции твёрдого и жидкого разбавленных растворов TMS-PTTP-TMS.**



## 2.4. Реабсорбция ФЛ

Кристаллическая плёнка может поглощать собственные фотоны ФЛ, а не только возбуждающее излучение лазера, поскольку в высокоэнергетической части спектр испускания ФЛ перекрывается со спектром поглощения плёнки. Этот эффект называют реабсорбцией (самопоглощением). Наличие сильной реабсорбции можно проследить по подавлению более высокочастотной части ФЛ в крупных образцах (см. Рисунок 16), где фотоны ФЛ проходят большой оптический путь до излучения из кристалла.

Из-за эффекта реабсорбции измеренное значение  $\eta$  в действительности представляет собой нижнюю оценку квантового выхода ФЛ. Оценим часть ФЛ, которая перепоглощается в кристаллической плёнке.

Часть фотонов ФЛ, излучённую непосредственно после поглощения лазерного пучка, обозначим через  $P'_c$ . Эта величина используется для расчёта ВКВ ФЛ:

$$P'_c = P_c - (1 - A)P_b \quad (8)$$

Обозначим через  $\eta_0$  ВКВ ФЛ идеализированного образца, в котором отсутствует реабсорбция. Будем считать, что для очень мелких кристаллов  $\eta_0 = \eta$ , т. е. в таких кристаллах реабсорбция практически отсутствует (об этом можно судить по форме спектра). В роли такого идеализированного образца может выступать поликристаллический порошок (используемый для роста кристаллов, полученный измельчением крупных кристаллов или же выращенный на подложке из капли насыщенного раствора ТФО). Отметим, что для коррекции ВКВ ФЛ следует использовать спектры, нормированные по низкоэнергетической части, где реабсорбция минимальна.

Будем считать, что на образец в измерении (с) падает  $L_a$  лазерных фотонов (число фотонов, детектируемых спектрометром в отсутствие образца, п. 2.3). Таким образом, во всех дальнейших рассуждениях мы автоматически учтём, что на спектрометр из ИС выходит не всё излучение, а какая-то его линейная часть.

При прямом попадании пучка лазера образец поглотит  $AL_a$  фотонов, после чего в объёме кристалла будет рождено  $\eta_0 AL_a$  фотонов ФЛ. Обозначим через  $p$  часть фотонов ФЛ, которые перепоглощаются сразу же в объёме плёнки. Тогда  $p\eta_0 AL_a$  фотонов перепоглотится в плёнке, а  $(1 - p)\eta_0 AL_a$  фотонов излучится из кристалла в сферу. Будем считать, что после рассеяния на стенках сферы испущенных фотонов ФЛ, кристалл поглощает незначительную их часть, которую можно не учитывать, то есть на

спектрометр выйдет именно  $(1 - p)\eta_0 AL_a$  фотонов. Это допущение представляется правомерным, поскольку даже коэффициент поглощения рассеянного лазерного излучения  $\mu = 1 - L_b/L_a$  (см. уравнение (1)) в наших измерениях обычно не превышает 1–2%.

После перепоглощения в объёме плёнки  $p\eta_0 AL_a$  фотонов, будет потеряно  $p\eta_0(1 - \eta_0)AL_a$  и рождено  $p\eta_0^2 AL_a$  фотонов ФЛ, из которых  $p^2\eta_0^2 AL_a$  вновь перепоглотится, а  $p(1 - p)\eta_0^2 AL_a$  излучится и часть из них выйдет из сферы на спектрометр. Продолжая рассуждения, для оценки числа поглощенных и излучённых фотонов получаем две убывающих геометрических прогрессии с одинаковым знаменателем  $p\eta_0$  и первыми членами  $p\eta_0(1 - \eta_0)AL_a$  и  $(1 - p)\eta_0 AL_a$  соответственно.

Используя формулу для суммы бесконечно убывающей геометрической прогрессии, получаем, что при реабсорбции  $p$ , примерное число излучённых фотонов:

$$S_{emit} = \frac{\eta_0(1 - p)AL_a}{1 - p\eta_0} \quad (9)$$

Пренебрегая поглощением рассеянных на стенках сферы фотонов ФЛ, при оценке излучённой части ФЛ  $S_{emit}$  мы допускаем относительную ошибку  $\epsilon_{emit} \leq \mu$ .

Число фотонов, потерянных за счёт реабсорбции, будет равно:

$$S_{reabs} = \frac{p\eta_0(1 - \eta_0)AL_a}{1 - p\eta_0} \quad (10)$$

Отношение  $\xi$  числа фотонов, потерянных за счёт реабсорбции, к числу излучённых фотонов составит:

$$\xi \equiv \frac{S_{reabs}}{S_{emit}} = \frac{p\eta_0(1 - \eta_0)AL_a}{\eta_0(1 - p)AL_a} \quad (11)$$

Часть фотонов, излучённая кристаллом, находится непосредственно как результат измерений в ИС (см. п. 2.3):

$$P_c - (1 - A)P_b = \frac{\eta_0(1 - p)AL_a}{1 - p\eta_0} \quad (12)$$

Из уравнения (11) и уравнения (12) с учётом (5) для расчёта ВКВ ФЛ, получаем систему:

$$\xi = \frac{p(1 - \eta_0)}{1 - p} \quad (13)$$

$$\eta = \frac{\eta_0(1-p)}{1-p\eta_0} \quad (14)$$

Разрешая систему уравнений (13–14) относительно неизвестных  $p$  и  $\eta_0$ , получаем выражения:

$$p = \frac{\xi}{(1+\xi)(1-\eta)} \quad (15)$$

$$\eta_0 = \eta(1+\xi) \quad (16)$$

Уравнения (16) и (17) позволяют легко оценить, какая часть ФЛ теряется за счёт реабсорбции и каким был бы ВКВ ФЛ крупного кристалла  $\eta_0$  в отсутствие реабсорбции.

## 2.5. Измерение коэффициента поглощения в ИС

В качестве характеристики поглощения кристалла при измерениях ВКВ ФЛ используется коэффициент  $A$  (см. уравнение (3)). По определению коэффициент  $A$  – это относительное число поглощённых лазерных фотонов при непосредственном падении пучка лазера на образец. Остальные фотоны либо отражаются от гладкой поверхности образца, либо проходят мимо него (если поперечный размер пучка превышает латеральный размер кристалла), либо проходят насквозь. Таким образом, величина  $A$  не является коэффициентом поглощения. Однако, используя результаты измерений в ИС, можно определить размерный коэффициент поглощения  $k_\lambda$ , входящий в закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 e^{-k_\lambda d} \quad (17)$$

Здесь  $I_0$  – интенсивность света на входе в среду,  $I$  – интенсивность света на выходе из среды,  $k_\lambda$  – размерный коэффициент поглощения на длине волны  $\lambda$ ,  $d$  – толщина среды.

Для корректного определения  $k_\lambda$  требуется, чтобы в измерении (с) никакая часть лазерного пучка не проходила мимо образца, то есть, чтобы диаметр пучка лазера был меньше размера кристалла. Тогда остаётся учесть только излучение лазера, отражённое от поверхности кристалла, и излучение лазера, прошедшее сквозь кристалл.

При известном показателе преломления  $n$  коэффициент отражения кристалла определяется по формуле Френеля (коэффициент отражения по интенсивности при

нормальном падении луча на границу преломления воздуха и оптически плотной среды):

$$R = \left( \frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad (18)$$

Чтобы получить формулу для расчёта коэффициента поглощения, более подробно рассмотрим поведение лазерного пучка при прямом падении на образец в измерении (с). Пучок лазера падает на кристалл по нормали к его плоскости, при этом от гладкой поверхности образца отражается часть  $RL_a$  фотонов, а в образец проникает  $(1 - R)L_a$  фотонов. В соответствии с уравнением (17), после прохождения сквозь кристалл толщиной  $d$  в объём сферы будет испущено  $(1 - R)L_a e^{-k_\lambda d}$  фотонов. Таким образом, общее число лазерных фотонов, которые будут рассеяны на стенках сферы, составит  $RL_a + (1 - R)L_a e^{-k_\lambda d}$ . Затем образец поглотит часть  $\mu = 1 - L_b/L_a$  рассеянного лазерного излучения (см. уравнение (1)), а на вход спектрометра поступит:

$$L_c = \frac{L_b}{L_a} (RL_a + (1 - R)L_a e^{-k_\lambda d}) \quad (19)$$

Из уравнения (19) с учётом (3) получаем выражение для размерного коэффициента поглощения кристалла на длине волны  $\lambda$ :

$$k_\lambda = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1 - R}{1 - A - R} \right) \quad (20)$$

## 2.6. Время-разрешённые измерения ФЛ

Кинетики фотолюминесценции измеряли при помощи стрик-камеры Hamamatsu, совмещённой с полихроматором (см. Рисунок 14). ФЛ возбуждалась излучением импульсного титан-сапфирового лазера с длиной волны 400 нм (вторая гармоника), с длительность импульса до 10 пс и диаметром пучка 100 мкм. Излучение ФЛ разлагалось по длинам в частотный спектр полихроматором, а затем – во временной спектр стрик-камерой.

Результатом одного измерения являлся двумерный спектр, частотный срез которого даёт спектр ФЛ на определённом этапе процесса, а временной – кинетику ФЛ на определённой длине волны (см. Рисунок 15). Временное окно в наших измерениях составляло от 1 до 10 нс.

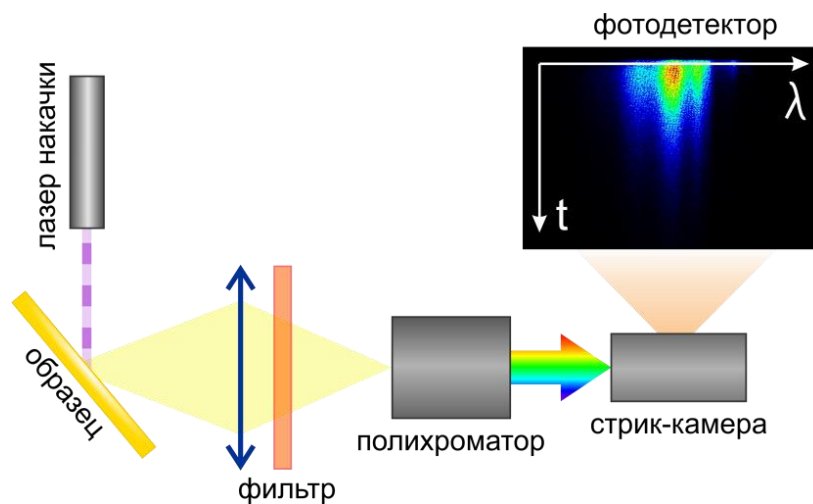


Рисунок 14. Измерения кинетик ФЛ при помощи полихроматора и стрик-камеры.

Кинетики ФЛ аппроксимировались свёрткой трёх сомножителей: гауссов пик (аппаратная функция установки,  $\sigma \approx 32$  пс) и сумма убывающих экспонент (не больше двух).

$$I(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\theta^2}{2\sigma^2}\right) \cdot \sum_i C_i e^{-(t-\theta)/\tau_i} d\theta \quad (21)$$

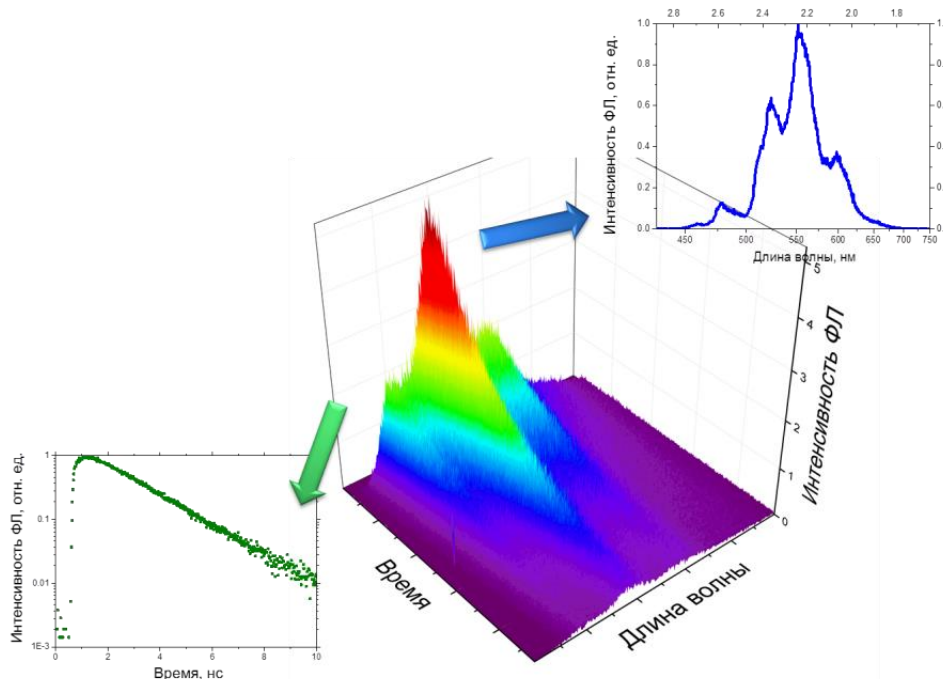


Рисунок 15. Пример результата время-разрешённых измерений ФЛ.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Типичные спектры и ВКВ ФЛ

Спектры ФЛ кристаллов ТФО лежат в видимом диапазоне и имеют четыре пика (см. Рисунок 16). При этом форма спектров в высокочастотной области существенно зависит от латеральных размеров образца. Это можно объяснить эффектом реабсорбции, который был подробно рассмотрен в п. 2.4.

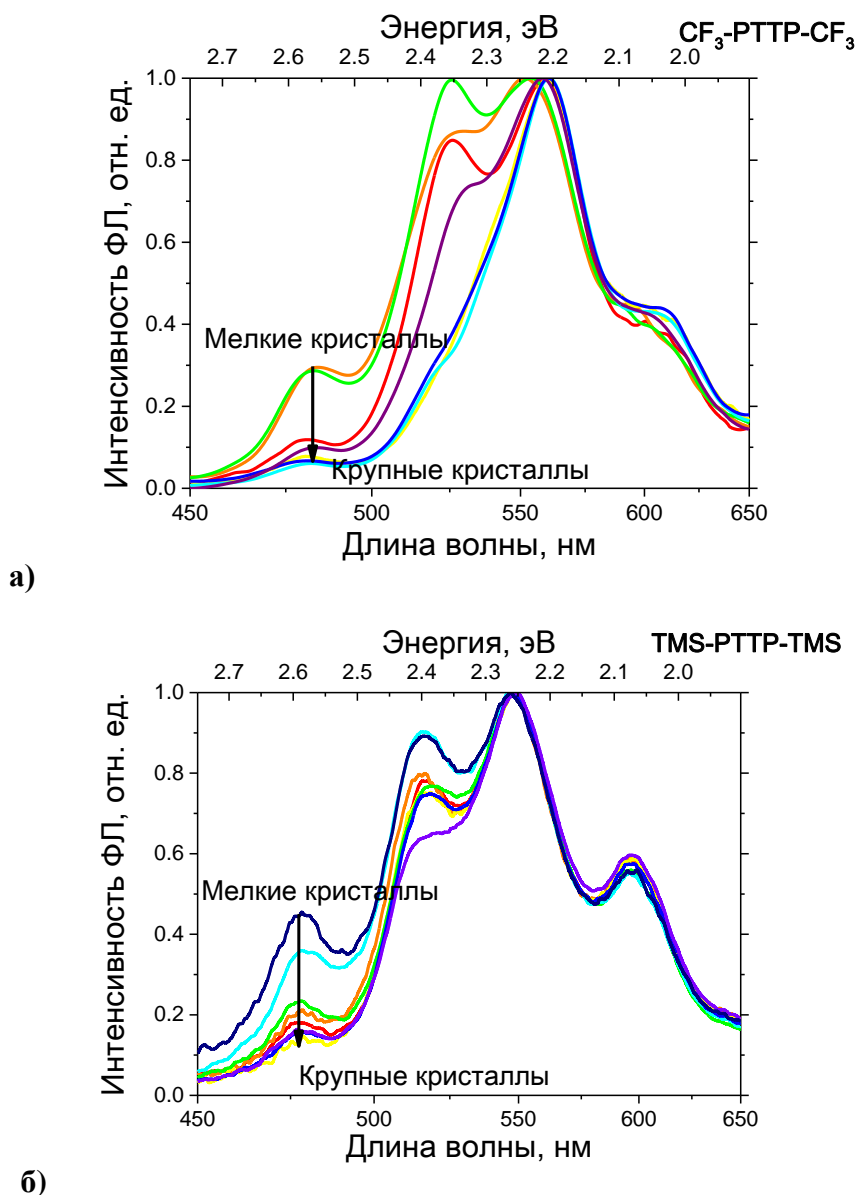


Рисунок 16. Спектры ФЛ кристаллов  $\text{CF}_3\text{-PTTP-CF}_3$  (а) и  $\text{TMS-PTTP-TMS}$  (б).

Одним из наиболее значимых результатов измерений является то, что максимальный ВКВ ФЛ в кристаллах обоих ТФО в более чем в два раза превышает

ВКВ ФЛ соответствующих растворов (Таблица 2). Рекордный ВКВ ФЛ ( $47\pm 2$ )% был зафиксирован у TMS–PTTP–TMS .

ТФО	ВКВ ФЛ, %	
	Раствор [15]	Кристалл (макс.)
CF <sub>3</sub> -PTTP-CF <sub>3</sub>	20 ± 2	42 ± 2
TMS-PTTP-TMS	20 ± 2	47 ± 2

Таблица 2. Квантовый выход ФЛ растворов и максимальный ВКВ ФЛ кристаллов.

Повышение эффективности люминесценции в кристаллах по сравнению с растворами наблюдается не часто, т. к. в конденсированной фазе существенно увеличивается вероятность безызлучательной релаксации ФЛ. Тем не менее, кристаллы некоторых органических олигомеров (например, замещенных пара-дистирилбензолов) люминесцируют практически так же эффективно, как соответствующие растворы [20]. Данный вопрос удобно рассматривать с точки зрения межмолекулярной агрегации в кристалле (Рисунок 17).

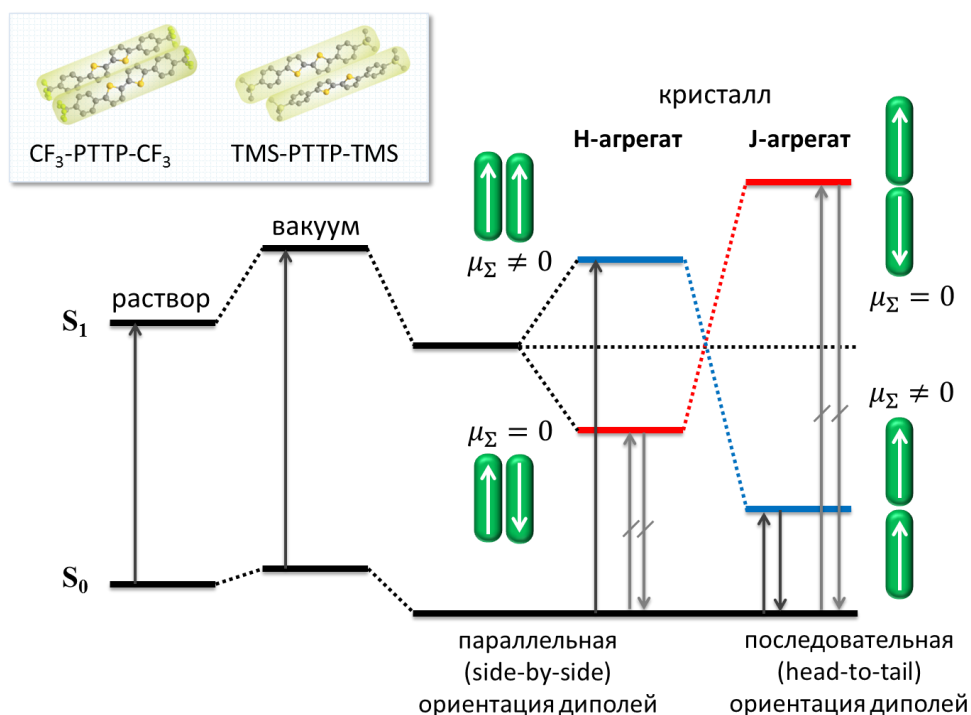


Рисунок 17. Схема расщепления экситонных уровней в кристалле при различном взаимном расположении дипольных моментов перехода соседних линейных молекул. На врезке показано расположение соседних молекул в кристаллах ТФО.

Влияние межмолекулярной агрегации на оптические свойства впервые описано в работах Каша [21, 22]. Модель Каша рассматривает расщепление возбуждённых уровней димера в зависимости от взаимной ориентации дипольных моментов перехода.

За счёт обнуления суммарного дипольного момента  $\mu_{\Sigma}$  часть переходов оказываются запрещёнными, что проявляется в спектрах поглощения и ФЛ (Рисунок 17). В случае линейных параллельно (side-by-side) ориентированных молекул возникает т.н. H-агрегация. У H-агрегатов эффективность люминесценции обычно мала, спектр поглощения смещён в область более высоких энергий, первый максимум спектра ФЛ подавлен [23, 24]. Если в кристалле преобладает последовательная (head-to-tail) ориентация молекул, это случай т.н. J-агрегации, которая проявляется в красном сдвиге спектра поглощения и способствует эффективной люминесценции [24, 25].

Как можно судить по результатам рентгеноструктурного анализа (Рисунок 17, врезка), кристаллическая упаковка  $\text{CF}_3\text{-PTTP-CF}_3$  и  $\text{TMS-PTTP-TMS}$  предполагает H-тип агрегации, обычно ведущий к тушению люминесценции. Заметное перераспределение интенсивностей пиков в спектре ФЛ кристаллов по сравнению с растворами на первый взгляд также вызвано H-агрегацией молекул.

Кроме того, увеличение ВКВ ФЛ в конденсированной фазе может быть вызвано ограничением степеней свободы движущихся молекул. Для выяснения этого вопроса измеряли люминесценцию в твёрдых растворах  $\text{TMS-PTTP-TMS}$ . ВКВ ФЛ твёрдого раствора  $\text{TMS-PTTP-TMS}$  в паралоиде (плёнка толщиной 420 мкм и концентрацией 0,02 г/л) составил  $(24 \pm 3)\%$ . Таким образом, рекордный ВКВ ФЛ в кристалле (47%) объясняется взаимодействием молекул в упорядоченной кристаллической структуре, а не ограничением их степеней свободы (трансляционных, вращательных и др.)

Для экспериментальной оценки эффекта реабсорбции крупные кристаллические пластины латерального размера 3–5 мм, выращенные методом физического парового транспорта, измельчались до состояния порошка с размером частиц  $\sim 100$  мкм (Рисунок 18), и поликристаллический порошок рассматривался в качестве идеального образца без реабсорбции. Действительно, как хорошо видно из сопоставления спектров ФЛ (Рисунок 19), перемалывание существенно уменьшило эффект реабсорбции. Ранее метод измельчения применялся для исследования реабсорбции ФЛ в монокристаллах антрацена и его производных (см. работу [26]).

Оценки, сделанные по формулам (15–16) для кристаллов  $\text{CF}_3\text{-PTTP-CF}_3$  и  $\text{TMS-PTTP-TMS}$ , выращенных из паровой фазы, показали, что внутренний квантовый выход крупных кристаллов (квантовый выход в отсутствие реабсорбции) составляет 30 и 53% соответственно (Таблица 3). За счёт реабсорбции в крупных кристаллах изучаемых ТФО теряется порядка половины фотонов ФЛ.



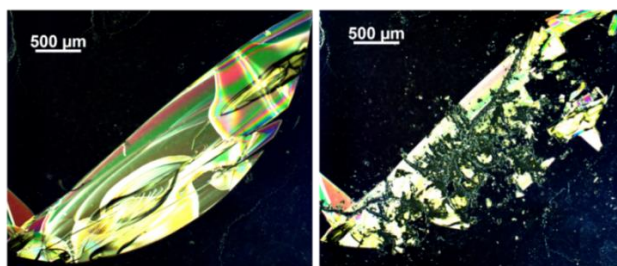


Рисунок 18. Кристалл  $\text{CF}_3\text{-PTTP-CF}_3$ , выращенный из паровой фазы (слева), и результат его измельчения (справа).

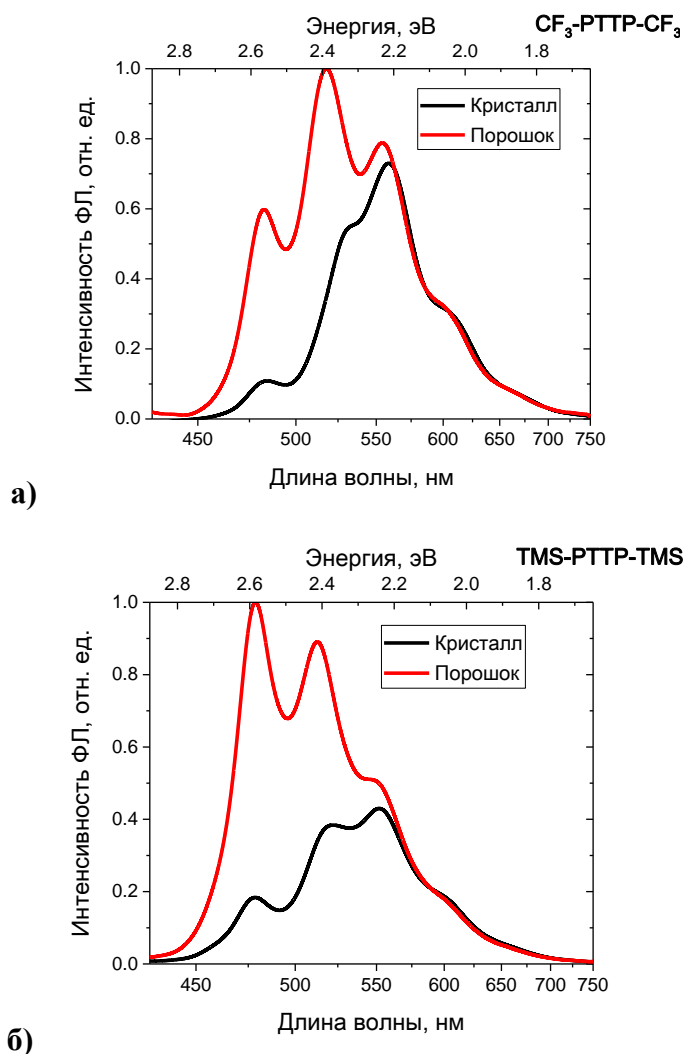


Рисунок 19. Спектры ФЛ кристаллов  $\text{CF}_3\text{-PTTP-CF}_3$  (а) и  $\text{TMS-PTTP-TMS}$  (б) и соответствующих им порошков, нормированные по низкочастотной области.

ТФО	$\eta$ , % ВКВ ФЛ кристалла, измеренный в ИС	$p$ доля перепоглощённых фотонов ФЛ	$\eta_{\text{об}}$ % КВ ФЛ с поправкой на реабсорбцию
$\text{CF}_3\text{-PTTP-CF}_3$	$20 \pm 1$	0,43	$30 \pm 2$
$\text{TMS-PTTP-TMS}$	$28 \pm 1$	0,65	$53 \pm 3$

Таблица 3. Оценки эффекта реабсорбции.

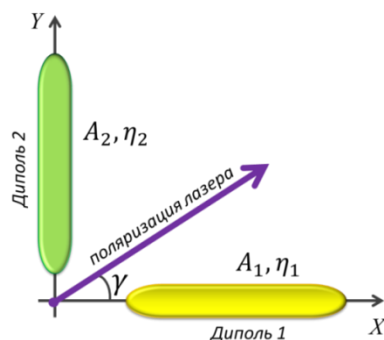
### 3.2. ВКВ ФЛ и поляризация возбуждения

Изложенная выше методика измерения ВКВ ФЛ в ИС не учитывают возможную зависимость ВКВ ФЛ кристаллического образца от поляризации возбуждающего излучения. При наличии такой зависимости необходимо следить за ориентацией поляризации возбуждающего излучения относительно кристалла. Проанализируем ситуацию, в которой результаты измерения ВКВ ФЛ будут определяться направлением поляризации лазерного пучка относительно плоскости кристалла.

Рассмотрим люминесцирующую плёнку, в которой равномерно распределены диполи двух различных типов (см. Рисунок 20). Обозначим через  $A_1$  и  $A_2$  коэффициенты поглощения диполями первого и второго типа соответственно лазерного излучения, поляризованного вдоль оси диполя. Пусть их квантовые выходы равны соответственно  $\eta_1$  и  $\eta_2$ . Предположим также, что диполи первого типа ориентированы в одном направлении вдоль оси X, под прямым углом к диполям второго типа, ориентированным вдоль оси Y. Пусть направление поляризации лазерного пучка составляет угол  $\gamma$  с осью X. Тогда квантовый выход люминесценции, определяемый как отношение числа излучённых фотонов ФЛ к числу поглощённых фотонов лазера, составит:

$$\eta(\gamma) = \frac{\eta_1 \cdot A_1 \cdot \cos^2 \gamma + \eta_2 \cdot A_2 \cdot \sin^2 \gamma}{A_1 \cdot \cos^2 \gamma + A_2 \cdot \sin^2 \gamma} \quad (22)$$

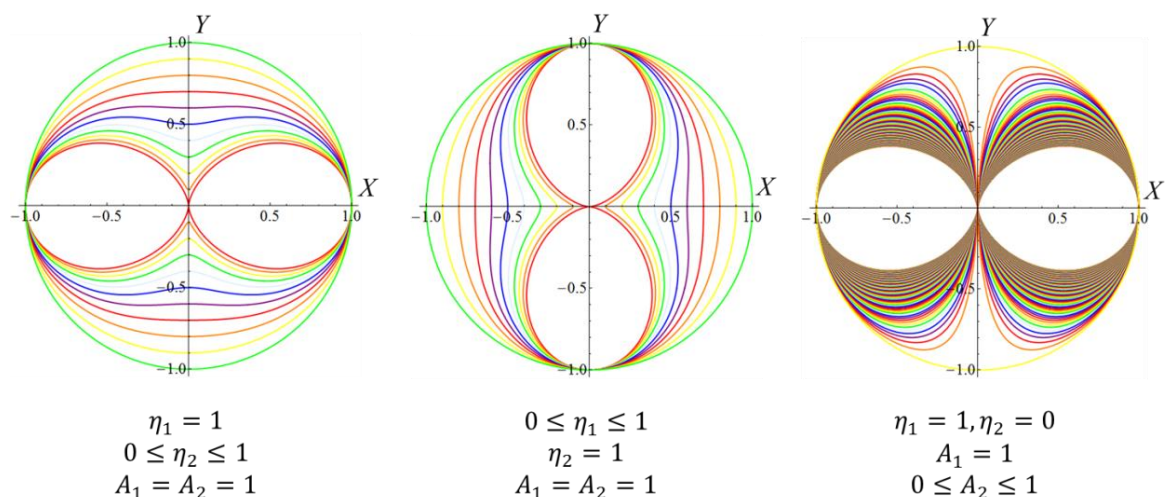
Уравнение (22) предсказывает существенную зависимость измеряемого ВКВ ФЛ от направления поляризации лазера по отношению диполям в образце. Величины  $\eta_1$  и  $\eta_2$  и соотношение между  $A_1$  и  $A_2$  определяют форму угловой диаграммы  $\eta(\gamma)$ .



**Рисунок 20. Модель люминесцирующей плёнки, состоящей из двух типов диполей. Линейно поляризованный пучок лазера направлен перпендикулярно плоскости рисунка.**

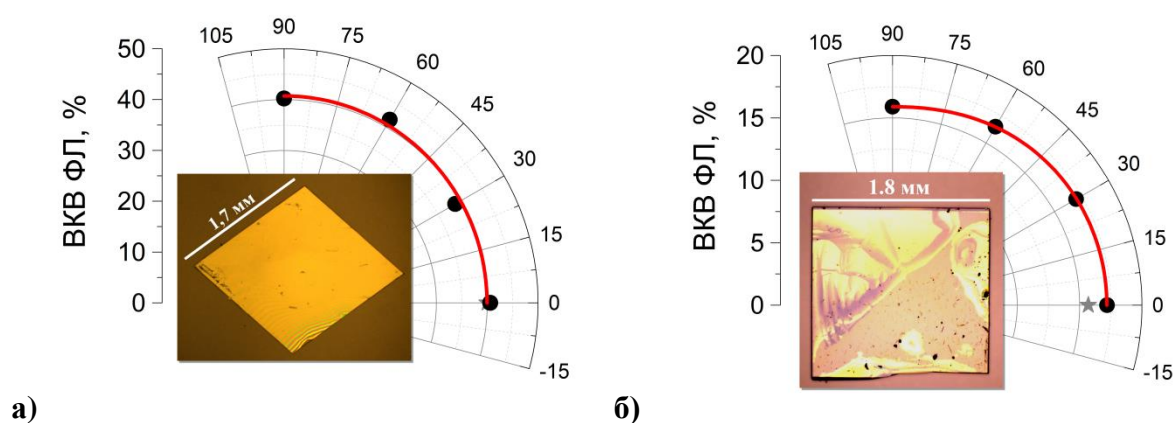
Если монокристаллы исследуемых ТФО проявляют анизотропию ВКВ ФЛ в зависимости от поляризации возбуждающего излучения, то результат всякого

измерения ВКВ ФЛ будет зависеть от поворота образца относительно поляризации лазера. Для одного и того же монокристалла могут получаться разные значения ВКВ ФЛ, что необходимо учитывать в качестве погрешности, либо использовать для анализа фотофизических свойств кристаллов ТФО.



**Рисунок 21.** Угловое распределение измеряемого ВКВ ФЛ в зависимости от направления поляризации излучения лазера. Направление излучающих диполей и обозначения соответствуют Рисунку 20.

Измерения, проведённые на монокристаллах ТФО с чёткой огранкой, показали, что существенной зависимости ВКВ ФЛ от поляризации не наблюдается (Рисунок 22). Таким образом, для растворных монокристаллов  $\text{CF}_3\text{-PTTP-CF}_3$  и  $\text{TMS-PTTP-TMS}$  результат измерений ВКВ ФЛ не зависит от поляризации лазера и измерения ВКВ ФЛ в ИС должны давать повторяющиеся значения при условии, что кристалл не деградирует.



**Рисунок 22.** Угловое распределение ВКВ ФЛ растворных монокристаллов  $\text{CF}_3\text{-PTTP-CF}_3$  (а) и  $\text{TMS-PTTP-TMS}$  (б) в зависимости от направления поляризации лазера.

Небольшое сжатие угловой диаграммы кристалла  $\text{TMS-PTTP-TMS}$  обусловлено деградацией образца: серым маркером обозначен ВКВ ФЛ, повторно измеренный при направлении поляризации лазера 0 градусов.

### 3.3. Сравнение ВКВ ФЛ различных образцов

Было обнаружено, что растворные кристаллы в среднем проявляют лучшие люминесцентные свойства, чем парофазные (см. Рисунок 23). Частотное распределение ВКВ ФЛ кристаллов (Рисунок 24), полученное на серии из 23 образцов каждого типа, также указывает на лучшую повторяемость результатов для парофазных кристаллов по сравнению с растворными. Учитывая, что метод парофазного физического транспорта очищает кристаллы от примесей с отличающимся молекулярным весом, можно высказать предположение, что растворные кристаллы, обязаны своими прекрасными люминесцентными свойствами наличию в них излучающей примеси.

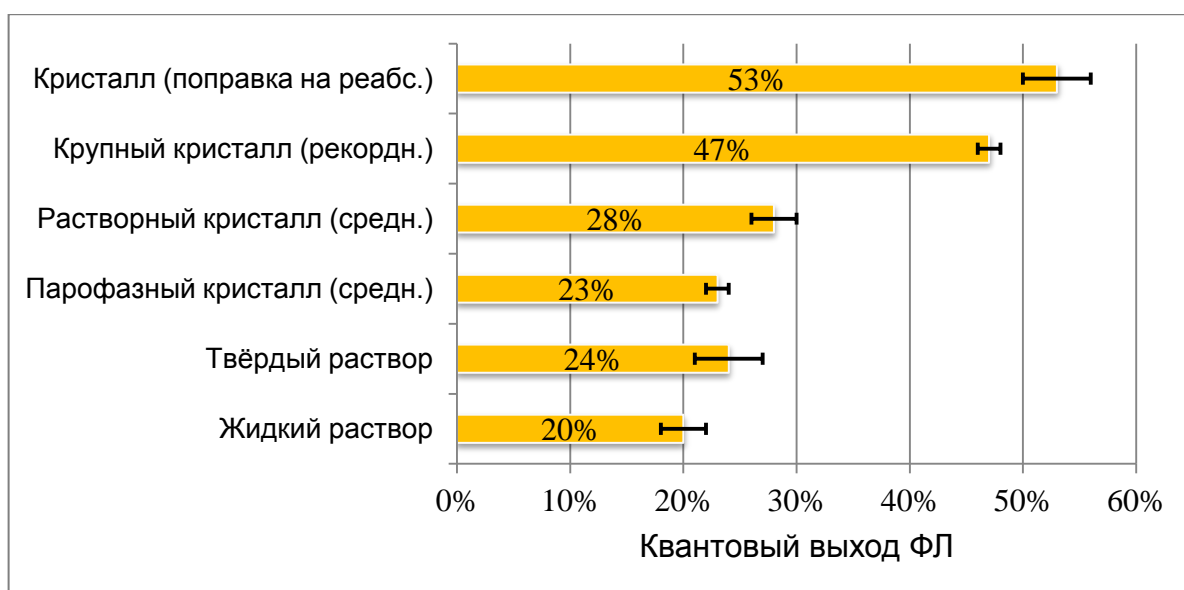


Рисунок 23. Квантовый выход ФЛ в различных образцах TMS-PTTP-TMS.

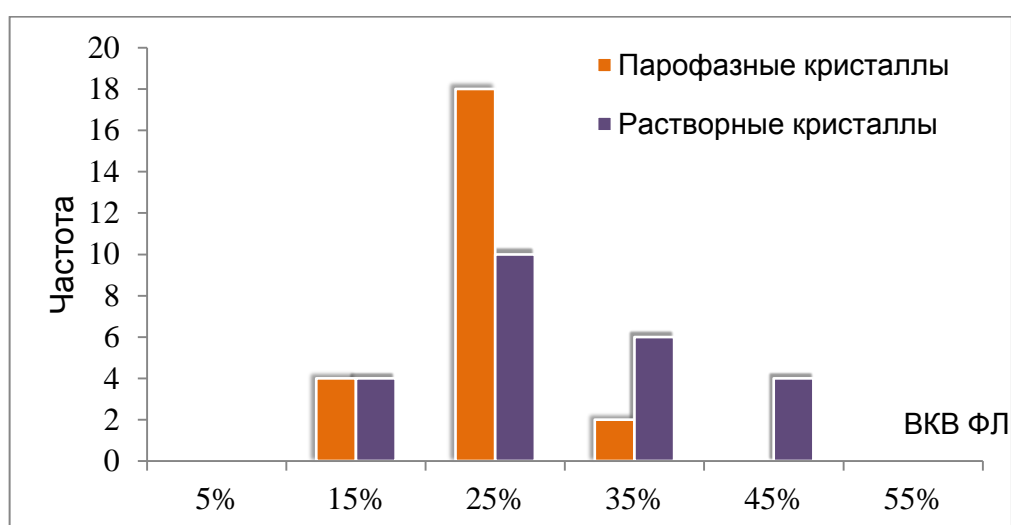


Рисунок 24. Частотное распределение ВКВ ФЛ в кристаллах TMS-PTTP-TMS в серии из 23 образцов.

Схема синтеза молекул ТФО [27] предполагает наличие примесей с ядром РТТТТР (Р4ТР) и соответствующими концевыми заместителями. В соответствии с точностью определения чистоты стандартными физико-химическими методами, концентрация примесей в исходном порошке ТФО составляет не более 1%. В таких малых количествах примесь может влиять на люминесцентные свойства кристаллов только при условии эффективного переноса энергии от основных молекул ТФО к молекулам примеси.

Методами люминесцентной спектроскопии удалось установить наличие примеси в исходных порошках ТФО, а также измерить ее спектр и квантовый выход ФЛ в разбавленном растворе (см. Рисунок 25) [15]. Для того, чтобы разрешить спектры поглощения и ФЛ примеси, её концентрация была искусственно повышена путём добавления в раствор оставшегося после парофазной кристаллизации ТФО красноватого осадка с большей молекулярной массой.

Спектр ФЛ примеси смещён в область больших длин волн по сравнению со спектром TMS-РТТТТР-TMS, поскольку ширина запрещённой зоны органического полупроводника тем меньше, чем больше длина  $\pi$ -сопряжения. ВКВ ФЛ примеси в растворе составил  $(42\pm 4)\%$  [15], что более чем в 2 раза превышает ВКВ ФЛ раствора TMS-РТТТТР-TMS.

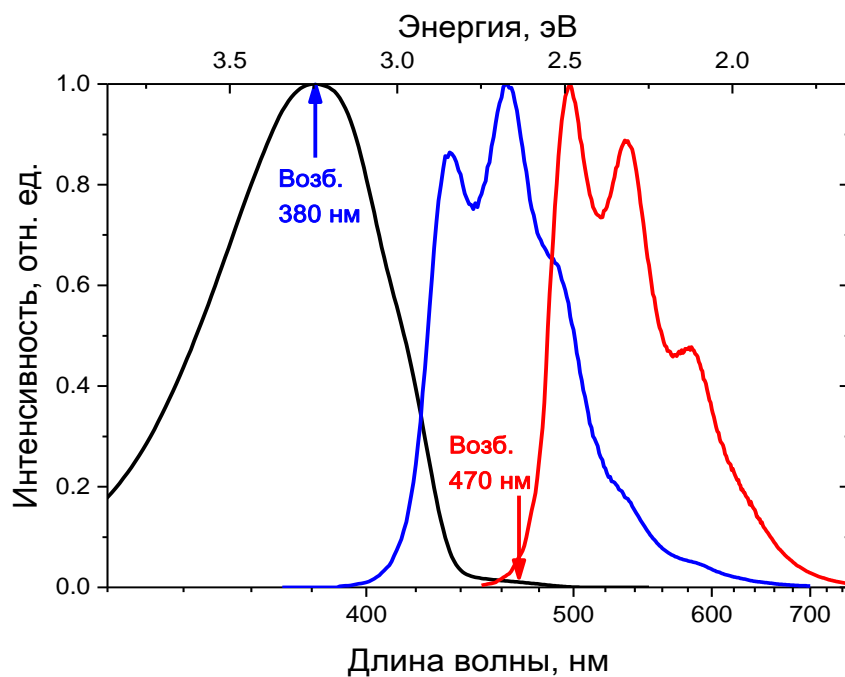


Рисунок 25. Спектр поглощения раствора TMS-РТТТТР-TMS с повышенным содержанием примеси и спектры ФЛ, измеренные при возбуждении на 380 и 470 нм. [15]

### 3.4. Кинетики ФЛ растворов и кристаллов

Для изучения вопроса о переносе энергии между молекулой с ядром РТТР и соответствующей примесью в монокристаллах ТФО были измерены время-разрешённые спектры ФЛ.

Спектральная калибровка на используемой стрик-камере отсутствовала. Тем не менее, сравнение спектров ФЛ, полученных в ИС и на стрик-камере, показало, что кривая спектральной чувствительности достаточно гладкая, так что положение наблюдаемых в ИС и на стрик-камере пиков ФЛ совпадает с точностью до 5 нм. Поэтому анализировались нормированные на единицу спектрально-разрешённые кинетики видимых пиков ФЛ, взятые в узком диапазоне  $\pm 0,05$  эВ вблизи пика.

Распад ФЛ в жидких растворах обоих ТФО однороден вдоль спектра и хорошо аппроксимируется экспонентой с характерным временем жизни  $(0,31 \pm 0,02)$  нс (см. Рисунок 26). Кроме того, были измерены кинетики ФЛ в твёрдом растворе TMS-РТТР-TMS. Они также однородны вдоль спектра и хорошо аппроксимируются экспонентой с характерным временем жизни  $(0,37 \pm 0,02)$  нс.

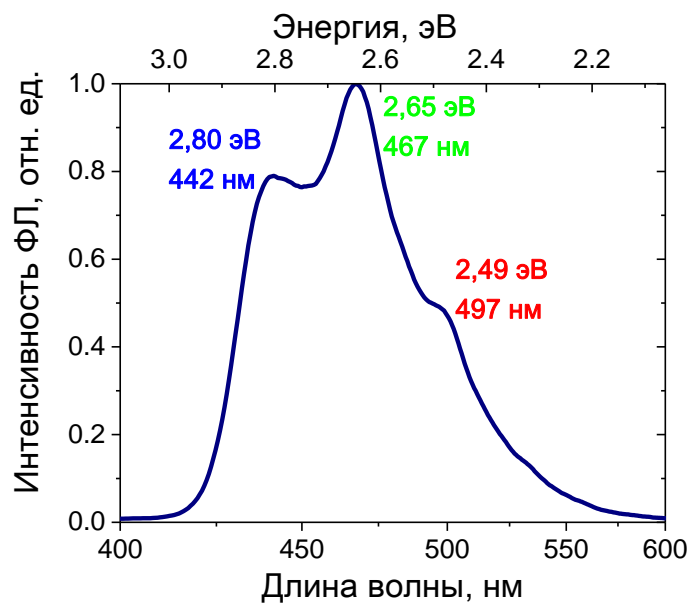
Зная время жизни и квантовый выход ФЛ, можно рассчитать скорости излучательной ( $\Gamma$ ) и безызлучательной ( $\kappa$ ) релаксации ФЛ по известным формулам [28]:

$$\eta = \frac{\Gamma}{\Gamma + \kappa}, \quad \tau = \frac{1}{\Gamma + \kappa}; \quad (23)$$

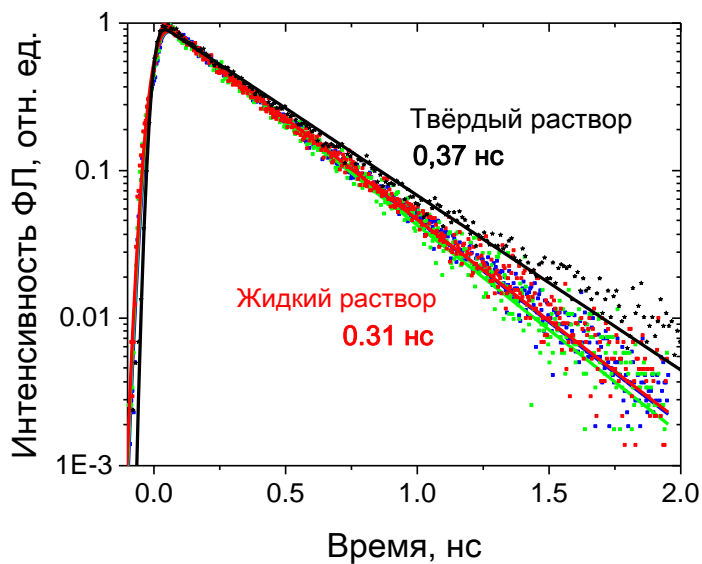
Расчёты показывают (Таблица 4), что скорость излучательной релаксации ФЛ при переходе к твёрдому раствору сохраняется, а безызлучательной – уменьшается, что можно связать с подавлением межмолекулярных столкновений и ограничением колебательного движения молекул в твёрдых растворах.

Образец TMS-РТТР-TMS	$\eta$ , %	$\tau$ , нс	$\Gamma$ , нс <sup>-1</sup>	$\kappa$ , нс <sup>-1</sup>
Жидкий раствор	$20 \pm 2$	$0,31 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,08$	$2,6 \pm 0,2$
Твёрдый раствор	$24 \pm 3$	$0,37 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,09$	$2,1 \pm 0,2$
Парофазный кристалл	$28 \pm 1$	$0,43 \pm 0,03$	$0,65 \pm 0,05$	$1,7 \pm 0,2$

Таблица 4. Параметры излучательной и безызлучательной релаксации ФЛ в разбавленных растворах TMS-РТТР-TMS и кристалле, выращенным из паровой фазы.



а)

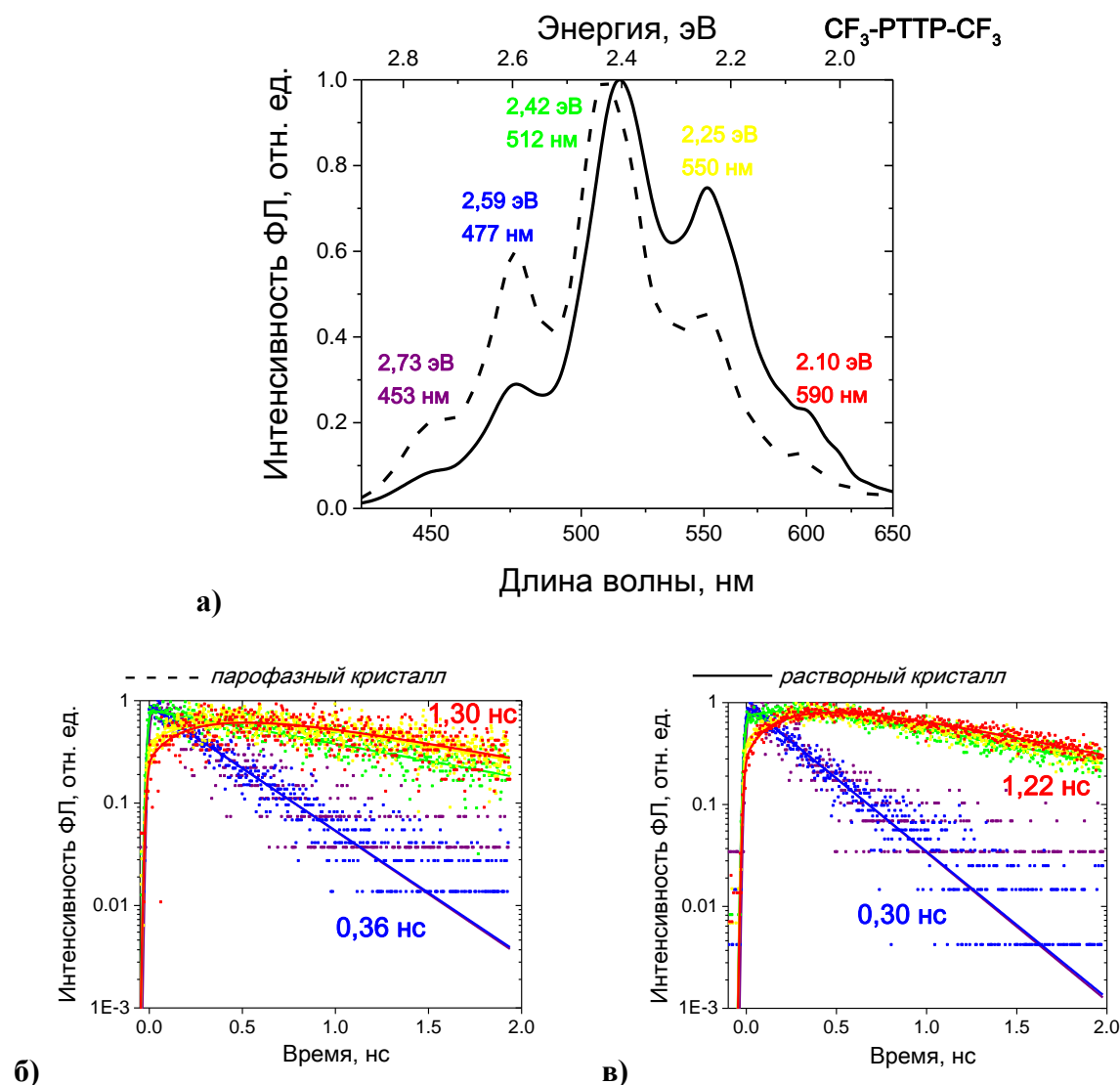


б)

**Рисунок 26.** Измеренный на стрик-камере спектр ФЛ разбавленного жидкого раствора TMS-PTTP-TMS (а) и кинетики соответствующих пиков ФЛ с указанием времени жизни (б). Для сравнения приведена кинетика твёрдого раствора TMS-PTTP-TMS с бóльшим временем жизни, измеренная в окрестности 470 нм.

Равномерный вдоль спектра распад ФЛ, наблюдаемый в растворах ТФО (Рисунок 26), присущ однородным системам (растворы, газы) невзаимодействующих люминесцирующих молекул [28]. Более сложный характер распада ФЛ наблюдается в кристаллах ТФО (см. Рисунок 27 и Рисунок 28). Распад ФЛ неоднороден вдоль спектра, как в кристаллах  $CF_3$ -PTTP- $CF_3$ , так и в TMS-PTTP-TMS. Низкоэнергетическая («красная») часть спектра распадается медленнее, чем высокоэнергетическая («синяя»).

При этом у «красных» кинетик наблюдается существенное время нарастания, заметно превышающее ширину аппаратной функции установки (32 – 35 пс).



**Рисунок 27.** Спектры ФЛ (а) и спектрально-разрешённые кинетики типичных парофазных (б) и растворных (в) кристаллов  $\text{CF}_3\text{-PTTP-CF}_3$ .

Следуя приведённым в п. 3.3. рассуждениям, неоднородный вдоль спектра распад ФЛ можно связать с наличием в кристаллах ТФО примеси с ядром Р4ТР, спектр ФЛ которой сдвинут в сторону бóльших длин волн по сравнению со спектром молекул с сопряженным ядром РТТР. Аналогичное поведение кинетик наблюдалось ранее в суспензии из частиц олигофениленвинилена (nPV, n=2), допированных более длинными молекулами олигофениленвинилена (nPV, n=3–5) [29].

Различия в спектрах и характере распада ФЛ между растворными и парофазными кристаллами особенно хорошо прослеживается в TMS-PTTP-TMS (см.



Рисунок 28). В парафазном кристалле TMS-PTTP-TMS преобладает высокочастотная часть спектра ФЛ, соответствующая молекуле с ядром PTTP (Рисунок 28а). При этом «красная» часть кинетик практически отсутствует, а распад «синей» части происходит почти в три раза медленнее, чем в растворных кристаллах (Рисунок 28б).

По всей видимости, содержание примеси в парафазных кристаллах  $CF_3$ -PTTP- $CF_3$  гораздо выше, чем в парафазных кристаллах TMS-PTTP-TMS, либо перенос энергии на молекулы примеси в кристаллах  $CF_3$ -PTTP- $CF_3$  идёт более эффективно. Этот вопрос требует дальнейших исследований.

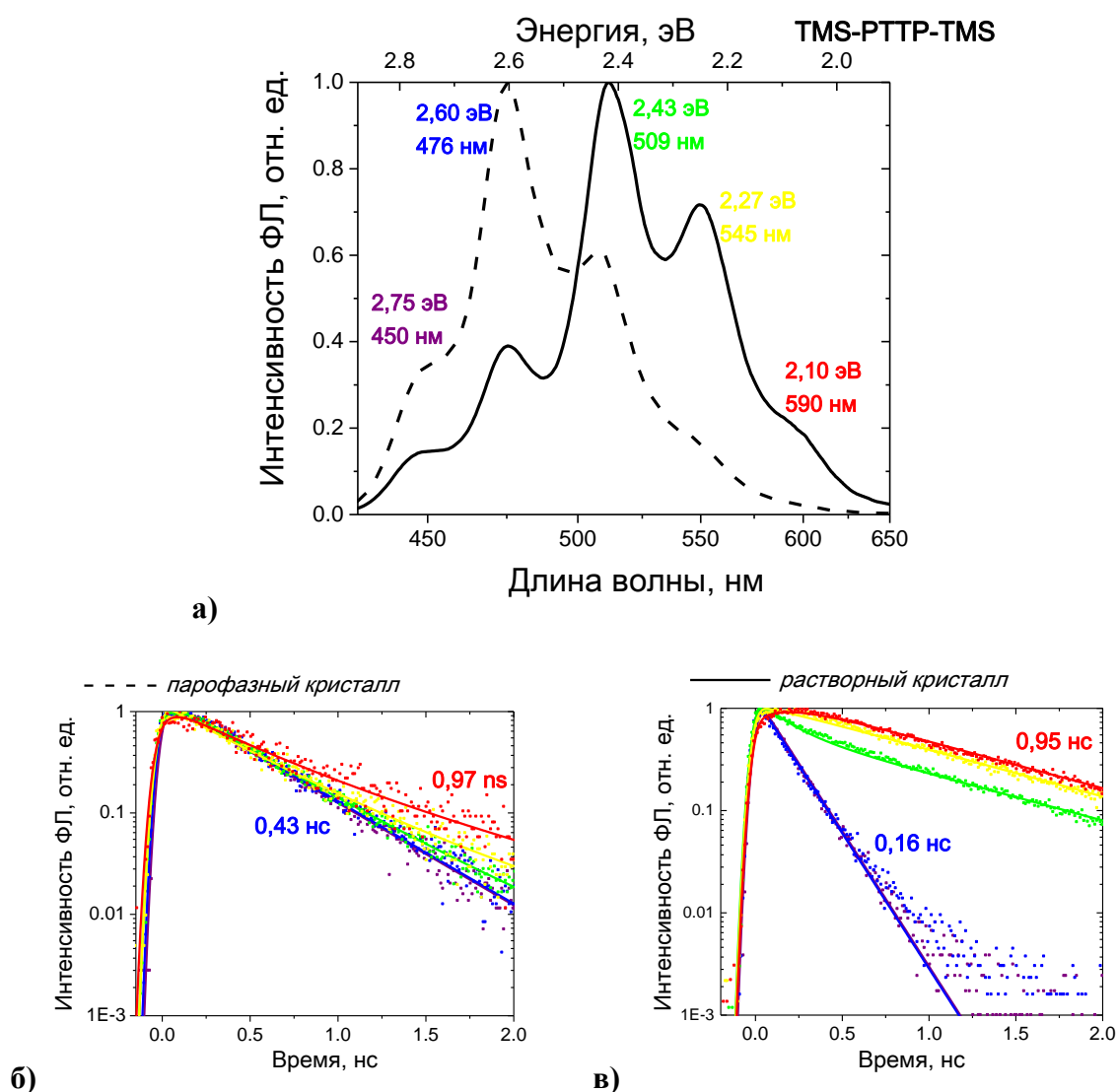
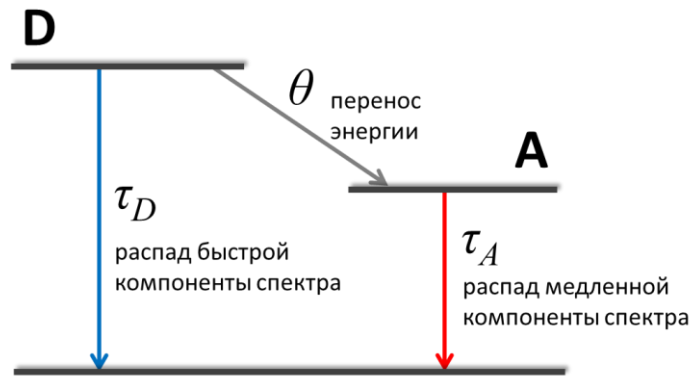


Рисунок 28. Спектры ФЛ (а) и спектрально-разрешённые кинетики типичных парафазных (б) и растворных (в) кристаллов TMS-PTTP-TMS.

Будем описывать процесс распада ФЛ и переноса энергии между люминофорами с помощью трёхуровневой модели (Рисунок 29). Согласно правилу Каши-Лёвшина, излучение фотона молекулой (люминесценция) происходит из

нижнего возбуждённого состояния данной мультиплетности. Поэтому представляется правомерным не рассматривать колебательные подуровни уровней D и A (донора и акцептора соответственно). В соответствии с предложенной схемой, константы  $\tau_D$  и  $\tau_A$  являются временами жизни донора и акцептора в отсутствие переноса энергии между ними. При этом  $\tau_D$  и  $\tau_A$  неявно включают в себя времена излучательной и безызлучательной деактивации соответствующих возбуждённых состояний.



**Рисунок 29.** Трёхуровневая схема распада ФЛ в изучаемых кристаллах ТФО. Уровень D соответствует молекуле донора с ядром РТТР, уровень А – молекуле акцептора, примеси. Характерные времена жизни и переноса энергии обозначены на схеме.

Предложенная механистическая модель с переносом энергии описывается скоростными уравнениями для трёхуровневой системы:

$$\frac{dN_D}{dt} = -\frac{N_D}{\tau_D} - \frac{N_D}{\theta}, \quad \frac{dN_A}{dt} = \frac{N_D}{\theta} - \frac{N_A}{\tau_A}; \quad (24)$$

Аналитическое решение системы (20) имеет вид:

$$N_D(t) = N_D(0) \cdot e^{-tK_D} \quad (25)$$

$$N_A(t) = \left[ N_A(0) + \frac{N_D(0)}{\theta(K_D - K_A)} \cdot (1 - e^{-t(K_D - K_A)}) \right] \cdot e^{-tK_A} \quad (26)$$

Здесь  $N_D(0)$  и  $N_A(0)$  – константы, задающиеся начальными условиями и нормировкой;  $K_D = \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\theta}$  и  $K_A = \frac{1}{\tau_A}$  – обратные времена жизни высокоэнергетических («синих») и низкоэнергетических («красных») кинетик ФЛ соответственно.

Уравнения (25–26) можно записать в форме, более удобной для аппроксимации экспериментальных данных и определения характерных времён жизни:

$$N_D(t) = C_1 \cdot e^{-tK_D}, \quad N_A(t) = C_2 \cdot e^{-tK_A} - C_3 \cdot e^{-tK_D}; \quad (27)$$

Здесь  $C_1 = N_D(0)$ ,  $C_2 = N_A(0) + \frac{N_D(0)}{\theta(K_D - K_A)}$  и  $C_3 = \frac{N_D(0)}{\theta(K_D - K_A)}$  – положительные константы.

Таким образом, параметры  $K_D$  и  $K_A$  могут быть найдены из аппроксимации экспериментально измеренных высоко- и низкоэнергетических кинетик. Формулы (27) адекватно аппроксимируют экспериментальные данные в свёртке с аппаратной функцией установки (см. уравнение (21)); они использовались для определения характерных времён распада ФЛ (см. Рисунок 27 и Рисунок 28).

Параметры  $\theta$  (время переноса энергии между люминофорами) и  $\tau_D$  (время жизни ФЛ донора в отсутствие переноса энергии) не могут быть вычислены отдельно по результатам измерений без спектральной калибровки. Однако можно оценить время переноса энергии, если считать, что в парофазном кристалле TMS-PTTP-TMS перенос энергии на примесь несущественен (см. Рисунок 28). Тогда для парофазного (чистого) кристалла TMS-PTTP-TMS время жизни ФЛ составляет  $\tau_D \approx 0,43$  нс, а характерное время переноса энергии между донором и акцептором в допированном примесью растворном кристалле TMS-PTTP-TMS  $\theta \approx 0,25$  нс.

Далее, считая, что время жизни  $\tau_D \approx 0,43$  нс характеризует однородный распад ФЛ в чистом кристалле TMS-PTTP-TMS, по формулам (23) можно оценить скорости излучательной и безызлучательной релаксации ФЛ в чистом кристалле TMS-PTTP-TMS (Таблица 4). Видно, что скорость безызлучательной релаксации ФЛ существенно уменьшается при переходе от раствора к кристаллу, поэтому ВКВ ФЛ даже очищенного от примесей кристалла больше, чем квантовый выход соответствующего раствора.

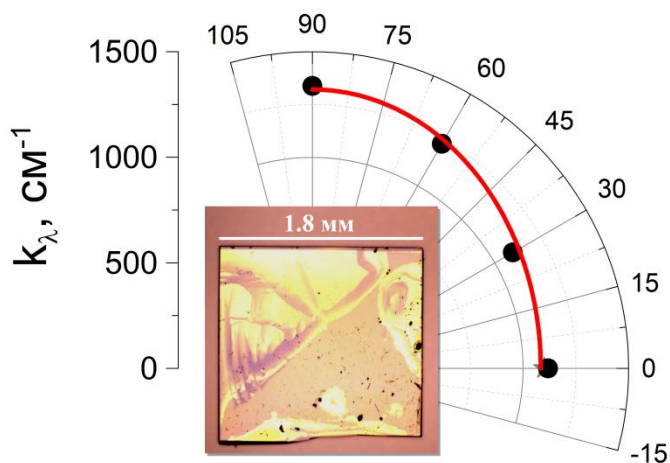
### 3.5. Коэффициент поглощения кристаллов

Направление оптической оси и показатель преломления были определены ранее только для кристалла TMS-PTTP-TMS [30], поэтому для него представляется возможным оценить коэффициент отражения, а затем и размерный коэффициент поглощения при помощи ИС. Кристалл TMS-PTTP-TMS одноосный, его оптическая ось перпендикулярна плоскости кристалла, а эффективный показатель преломления обыкновенной волны на 400 нм с учётом дисперсии равен 2,9.

Оценка, сделанная по формуле (20) для монокристалла TMS-PTTP-TMS толщиной 7,5 мкм даёт  $k_\lambda = (1,22 \pm 0,08) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Толщина кристалла измерена на атомно-силовом микроскопе по профилю, взятому на краю кристалла в восьми разных

точках. Полученное значение  $k_\lambda$  на порядок ниже типичных значений для органических кристаллов вблизи максимума спектра поглощения.

Кроме того, было замечено, что коэффициент поглощения кристаллов TMS-PTTP-TMS проявляет заметную анизотропию по направлению поляризации возбуждающего излучения лазера (см. Рисунок 30).



**Рисунок 30. Анизотропия коэффициента поглощения в монокристалле TMS-PTTP-TMS по направлению поляризации возбуждения.**

Малую величину и заметную анизотропию поглощения кристаллов TMS-PTTP-TMS можно объяснить тем, что в области 400 нм находится спектр поглощения примеси с ядром P4TP. При этом спектр поглощения кристалла TMS-PTTP-TMS может быть сдвинут за счёт сильной H-агрегации в высокочастотную область по сравнению с растворным (см. Рисунок 17), так что на 400 нм поглощение мало. Сдвиг максимума поглощения при переходе раствор-кристалл может составлять около 50 нм, что было показано ранее для фенилен-виниленовых и тиофеновых линейных  $\pi$ -сопряжённых олигомеров [24].

В рамках данного предположения сделаем оценку концентрации молекул примеси в кристалле, рассматривая примесь как разбавленный твёрдый раствор в прозрачной на 400 нм матрице из основных молекул ТФО. Учитывая, что молярный коэффициент экстинкции ТФО с 5 – 6 кольцами находится в диапазоне  $(0,5 - 2,0) \cdot 10^5$  л/(моль·см) [15], получим, что молярная концентрация примеси TMS-PTTP-TMS в кристаллах по отношению к молярной концентрации основной молекулы TMS-PTTP-TMS составляет 0,03 – 0,1%. Это значение соответствует предполагаемому содержанию примеси в порошке ТФО, и говорит в пользу того, что в области 400 нм в кристалле

находится спектр поглощения примеси, а спектр TMS-PTTP-TMS сдвинут в высокочастотную область за счёт Н-агрегации.

Тем не менее, данный вопрос требует отдельного экспериментального исследования, в частности, измерения коэффициента поглощения кристаллов ТФО по спектрам пропускания с учётом содержания примесей.

#### **4. Основные результаты и выводы**

1. Кристаллы ОТФ  $\text{CF}_3\text{-PTTP-CF}_3$  и TMS-PTTP-TMS, выращенные из раствора, демонстрируют более высокую эффективность ФЛ, чем кристаллы, выращенные из паровой фазы.
2. Получен кристалл с рекордным ВКВ ФЛ (47%) среди ТФО. Показано, что ВКВ ФЛ кристаллов  $\text{CF}_3\text{-PTTP-CF}_3$  и TMS-PTTP-TMS в 2-3 раза превышает квантовый выход ФЛ в соответствующих растворах.
3. Предложена математическая модель и проведён эксперимент для оценки эффекта реабсорбции. Показано, что квантовый выход ФЛ очищенных от примесей кристаллов ТФО с поправкой на реабсорбцию достигает 53%.
4. Проведены время-разрешённые измерения ФЛ в растворах и кристаллах ТФО. Определены скорости излучательной и безызлучательной релаксации ФЛ в растворах ( $0,65$  и  $2,6 \text{ нс}^{-1}$ ) и кристаллах TMS-PTTP-TMS ( $0,65$  и  $1,7 \text{ нс}^{-1}$ ), и показано, что улучшение люминесцентных свойств соответствует подавлению безызлучательных каналов релаксации ФЛ.
5. Выявлено наличие сильно люминесцирующей примеси в кристаллах и её существенное влияние на люминесцентные свойства последних. Построена кинетическая модель переноса энергии между молекулами донора (ТФО с ядром PTTP) и акцептора (примесь с ядром P4TP). Путём аппроксимации экспериментальных данных для кристаллов разной чистоты определены характерные времена жизни ФЛ донора ( $0,43 \text{ нс}$ ) и акцептора ( $0,95 \text{ нс}$ ), а также оценено время переноса энергии ( $0,25 \text{ нс}$ ).
6. Измерен коэффициент поглощения кристаллов TMS-PTTP-TMS с помощью ИС и обнаружена его анизотропия по направлению возбуждающего излучения.

Сильное увеличение ВКВ ФЛ кристаллов ТФО за счёт небольшого содержания в них примеси позволяет целенаправленно растить кристаллы с высоким ВКВ ФЛ. План дальнейших исследований в данном направлении изложен в Приложении к дипломной работе.

Высокая эффективность ФЛ в сочетании с подвижностью носителей заряда до  $0.1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  [16] открывает перспективы использования тиофен-фениленовых олигомеров  $\text{CF}_3\text{-PTTP-CF}_3$  и  $\text{TMS-PTTP-TMS}$  в качестве активного слоя органических светотранзисторов и инжекционных лазеров.

Результаты настоящего исследования были представлены на конференциях [31-36], частично опубликованы в статье [12] и направлены в журнал *Applied Materials & Interfaces (ACS)* [16].

## 5. Благодарности

Автор выражает благодарность А.Д.Баринову и В.В.Бруевичу за техническую помощь и многочисленные консультации; С.А.Пономаренко и О.В.Борщёву за синтез ТФО; В.А.Постникову, В.В.Соборнову и В.Г.Константинову за приготовление образцов и обучение методам роста кристаллов; Н.М.Сурина за спектральный анализ растворов ТФО, подтверждение наличия в них примесей и помощь в выборе литературы; Е.В.Фельдман за измерения толщины кристаллов; Б.Хеспу и О.В.Козлову за помощь в измерении кинетик; М.С.Пшеничникову и А.А.Маннанову за совместную работу и обсуждения результатов время-разрешённых измерений; И.Гершнеру за продуктивные дискуссии, неоценимые советы и предоставленные публикации; своему научному руководителю Д.Ю.Паращуку за конструктивные рекомендации и огромную помощь в течение всего времени работы в лаборатории, а также всему коллективу Лаборатории органической электроники МГУ за создание тёплой дружественной атмосферы и постоянную поддержку.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №13-02-01313 и №15-02-09375 и РФФИ №15-12-30031.

## 6. Список литературы

1. *Varghese S. and Das S.* Role of Molecular Packing in Determining Solid-State Optical Properties of pi-Conjugated Materials. // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2011. – Vol. 2, №8. – P. 863-873.
2. *Hotta S. and Yamao T.* The thiophene/phenylene co-oligomers: exotic molecular semiconductors integrating high-performance electronic and optical functionalities. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol. 21, №5. – P. 1295-1304.
3. *Gidron O., Varsano N., Shimon L.J.W., Leitun G., and Bendikov M.* Study of a bifuran vs. bithiophene unit for the rational design of pi-conjugated systems. What have we learned? // *Chemical Communications*. – 2013. – Vol. 49, №56. – P. 6256-6258.
4. *Oniwa K., Kanagasekaran T., Jin T., Akhtaruzzaman M., Yamamoto Y., Tamura H., Hamada I., Shimotani H., Asao N., Ikeda S., and Tanigaki K.* Single crystal biphenyl end-capped furan-incorporated oligomers: influence of unusual packing structure on carrier mobility and luminescence. // *J. Mater. Chem. C*. – 2013. – Vol. 1, №26. – P. 4163-4170.
5. *Minder N.A., Ono S., Chen Z., Facchetti A., and Morpurgo A.F.* Band-Like Electron Transport in Organic Transistors and Implication of the Molecular Structure for Performance Optimization. // *Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 24, №4. – P. 503-508.
6. *Podzorov V., Menard E., Borissov A., Kiryukhin V., Rogers J.A., and Gershenson M.E.* Intrinsic Charge Transport on the Surface of Organic Semiconductors. // *Physical Review Letters*. – 2004. – Vol. 93, №8. – P. 086602.
7. *Alves H., Molinari A.S., Xie H., and Morpurgo A.F.* Metallic conduction at organic charge-transfer interfaces. // *Nature Materials*. – 2008. – Vol. 7, №7. – P. 574-580.
8. *Alves H., Pinto R.M., and Maçôas E.S.* Photoconductive response in organic charge transfer interfaces with high quantum efficiency. // *Nat Commun*. – 2013. – Vol. 4, – P. 1842.
9. *Kanazawa S., Uchida A., Ichikawa M., Koyama T., and Taniguchi Y.* Photoluminescence and Optical Gain Properties of a Crystalline Thiophene/Phenylene Co-oligomer. // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 47, №12. – P. 8961-8964.
10. *Kanazawa S., Ichikawa M., Koyama T., and Taniguchi Y.* Self-waveguided photoemission and lasing of organic crystalline wires obtained by an improved epitaxial growth method. // *Chemphyschem*. – 2006. – Vol. 7, №9. – P. 1881-1884.
11. *Hotta S., Yamao T., Bisri S.Z., Takenobu T., and Iwasa Y.* Organic single-crystal light-emitting field-effect transistors. // *J. Mater. Chem. C*. – 2014. – Vol. 2, №6. – P. 965-980.
12. *Postnikov V.A., Odarchenko Y.I., Iovlev A.V., Bruevich V.V., Pereverzev A.Y., Kudryashova L.G., Sobornov V.V., Vidal L., Chernyshov D., Luponosov Y.N., Borshchev O.V., Surin N.M., Ponomarenko S.A., Ivanov D.A., and Paraschuk D.Y.* Molecularly Smooth Single-Crystalline Films of Thiophene–Phenylene Co-Oligomers Grown at the Gas–Liquid Interface. // *Cryst. Growth Des*. – 2014. – Vol. 14, №4. – P. 1726-1737.



13. *de Mello J.C., Wittmann H.F., and Friend R.H.* An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency. // *Advanced Materials*. – 1997. – Vol. 9, №3. – P. 230-232.
14. *Demas J.N. and Crosby J.A.* The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields. // *J.Phys. Chem.* – 1971. – Vol. 75, – P. 991-1024.
15. *Сурин Н.М.* Неопубликованные данные. – ИСПИМ РАН, 2015.
16. *Kudryashova L.G., Kazantsev M.S., Postnikov V.A., Bruevich V.V., Luponosov Y.N., Surin N.M., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A., Pshenichnikov M.S., and Paraschuk D.Y.* Highly Luminescent Solution-Grown Thiophene-Phenylene Co-Oligomer Single Crystals. // *Applied Materials & Interfaces*. – 2015 (Submitted).
17. *Kloc C., Simpkins P.G., Siegrist T., and Laudise R.A.* Physical vapor growth of centimeter-sized crystals of alpha-hexathiophene. // *Journal of Crystal Growth*. – 1997. – Vol. 182, – P. 416-427.
18. *Баринов А.Д.* Люминесцентные свойства кристаллических пленок олиготиофен-фениленов: Дипломная работа. – Физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 47 с.
19. Сертификат калибровки // ВНИИОФИ. – RU 01 № 643/15. – 2015.
20. *Gierschner J., Luer L., Milian-Medina B., Oelkrug D., and Egelhaaf H.-J.* Highly Emissive H-Aggregates or Aggregation-Induced Emission Quenching? The Photophysics of All-Trans para-Distyrylbenzene. // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. – Vol. 4, – P. 2686-2697.
21. *Kasha M.* Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates. // *Radiation Research*. – 1963. – Vol. 20, – P. 55-70.
22. *Mcrae E.G. and Kasha M.* Enhancement of Phosphorescence Ability Upon Aggregation of Dye Molecules. // *Journal of Chemical Physics*. – 1958. – Vol. 28, №4. – P. 721-722.
23. *Oelkrug D., Egelhaaf H.J., Gierschner J., and Tompert A.* Electronic deactivation in single chains, nano-aggregates and ultrathin films of conjugated oligomers. // *Synthetic Metals*. – 1996. – Vol. 76, – P. 249-253.
24. *Spano F.C.* Excitons in Conjugated Oligomer Aggregates, Films, and Crystals. // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 2006. – Vol. 57, – P. 217-243.
25. *Fidder H., Knoester J., and Wiersma D.A.* Superradiant emission and optical dephasing in J-aggregates. // *Chemical Physics Letters*. – 1990. – Vol. 171, – P. 529-536.
26. *Katoh R., Suzuki K., Furube A., Kotani M., and Tokumaru K.* Fluorescence Quantum Yield of Aromatic Hydrocarbon Crystals. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113, №7. – P. 2961-2965.
27. *Postnikov V.A., Odarchenko Y.I., Iovlev A.V., Bruevich V.V., Pereverzev A.Y., Kudryashova L.G., Sobornov V.V., Vidal L., Chernyshov D., Luponosov Y.N., Borshchev O.V., Surin N.M., Ponomarenko S.A., Ivanov D.A., and Paraschuk D.Y.* Molecularly Smooth Single-Crystalline Films of Thiophene-Phenylene Co-Oligomers Grown at the Gas-Liquid Interface. // *Crystal Growth & Design*. – 2014. – Vol. 14, №4. – P. 1726-1737.
28. *Lakowicz J.R.* Principles of fluorescence spectroscopy. – USA: Springer, 2006. – 954 p.

29. *Gierschner J., Egelhaaf H.-J., Oelkrug D., and Mullen K.* Electronic Deactivation and Energy Transfer in Doped Oligophenylenevinylene Nanoparticles. // *Journal of Fluorescence*. – 1998. – Vol. 8, №1. – P. 37-44.
30. *Иовлев А.В.* Оптическая анизотропия кристаллов олиготиофен-фениленов: Дипломная работа. – МГУ им. М. В. Ломоносова, 2013. – 38 с.
31. *Кудряшова Л.Г.* Измерение квантового выхода фотолюминесценции тонких плёнок органических полупроводников методом интегрирующей сферы // *Ломоносов-2013*. – Москва. – 2013.
32. *Кудряшова Л.Г., Иовлев А.В., Борщев О.В., Луносов Ю.Н., Пономаренко С.А., and Паращук Д.Ю.* Квантовый выход фотолюминесценции тонких плёнок олиготиофен-фениленов // Сборник трудов XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, 9 - 14 сентября 2013. – Ярославль. – 2013.
33. *Kudryashova L.G., Postnikov V.A., Bruevich V.V., Borshchev O.V., Luponosov Y.N., Ponomarenko S.A., Pshenichnikov M.S., and Paraschuk D.Y.* Photoluminescence Efficiency in Crystalline Films of Thiophene-phenylene Co-Oligomers // *International Fall School of Organic Electronics (IFSOE-2014)*. – Moscow Region, Russia. – 2014.
34. *Кудряшова Л.Г.* Динамика фотолюминесценции в кристаллических плёнках органических полупроводников // "Ломоносов-2015". – Москва, Россия. – 2015.
35. *Kudryashova L.G., Postnikov V.A., Bruevich V.V., Borshchev O.V., Luponosov Y.N., Ponomarenko S.A., Pshenichnikov M.S., and Paraschuk D.Y.* Highly Photoluminescent Single Crystals of Thiophene-Phenylene Co-Oligomers // *2015 E-MRS Spring Meeting*. – Lille, France. – 2015.
36. *Kudryashova L.G., Postnikov V.A., Bruevich V.V., Borshchev O.V., Luponosov Y.N., Ponomarenko S.A., Pshenichnikov M.S., and Paraschuk D.Y.* Photoluminescent Kinetics in Crystalline Films of Thiophene-Phenylene Co-Oligomers // *IFSOE-2015*. – Moscow Region, Russia. – 2015.

## 7. Приложение

**Цель работы:** найти эмпирическую зависимость ВКВ ФЛ кристаллов от количества примесей, определить оптимальное для люминесцентных свойств количество примесей в порошке ТФО и растить кристаллы с заданным соотношением молекул донора акцептора.

### Приготовление порошка ТФО

Примеси с ядром Р4ТР плохо растворимы, что затрудняет работу с выделенной примесью. Однако содержание примеси в имеющемся порошке РТТР может достигать 1%. Далее будем считать, что для обоих ТФО у нас имеются по два порошка с разным содержанием примеси  $\xi_1$  и  $\xi_2$  (для определённости положим  $\xi_1 < \xi_2$ ). Если  $\xi_1$  и  $\xi_2$  определены, то, смешивая исходные порошки в различных соотношениях, можно получить порошок с любым содержанием примеси  $\xi$  в пределах  $\xi_1 < \xi < \xi_2$ .

Определить содержание примеси  $\xi_1$  ( $\xi_2$ ) в исходном порошке можно по спектру поглощения раствора. Часть спектра поглощения молекул примеси, которая не пересекается со спектром поглощения основного ТФО, находится в области 450–500 нм. Необходимо приготовить разбавленный раствор из порошка ТФО с концентрацией примеси  $\xi_1$  и измерить на спектры поглощения в оптических кюветах различной толщины  $d_1$  и  $d_2$  ( $d_1 \ll d_2$ , или/и с разной концентрацией). При измерении в оптически более плотном слое раствора удастся получить слабую часть спектра поглощения, относящуюся к примеси, и определить положение её максимума. Обозначим через  $A_1$  и  $A_2$  величины поглощения, соответствующие максимуму спектра поглощения ТФО и примеси, измеренные в слое раствора толщиной  $d_1$  и  $d_2$  соответственно (Рисунок П1).

Концентрация примеси будет связана с величинами поглощения следующим образом:

$$\frac{\xi_1}{1 - \xi_1} = \left( \frac{d_1}{d_2} \cdot A_2 \right) / A_1$$

Введём обозначение:

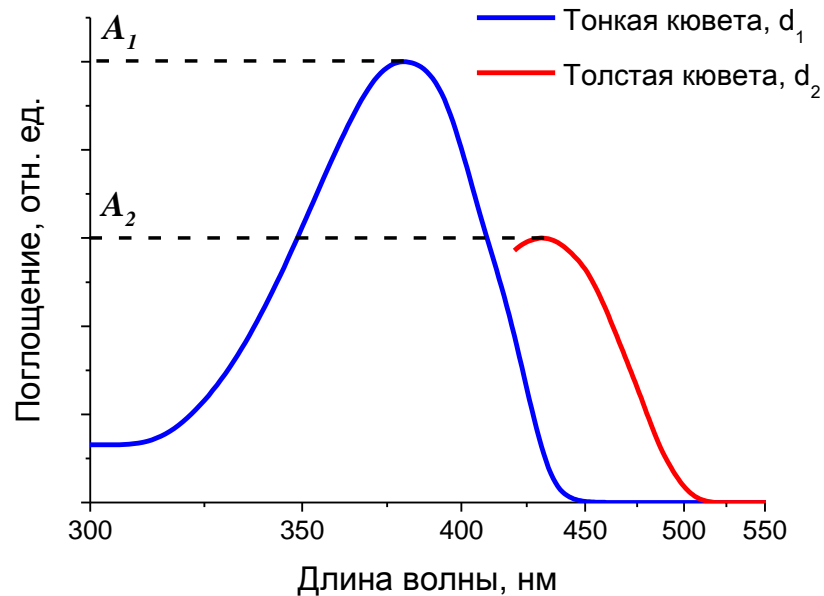
$$\gamma = \frac{d_1 A_2}{d_2 A_1}$$

$\gamma$  определяется из эксперимента.

Тогда концентрацию примеси можно выразить как:

$$\xi_1 = \frac{\gamma}{\gamma + 1}$$

Можно считать  $\xi_1 \approx \gamma$ , так как при концентрации примеси порядка 1%  $\xi_1 \ll 1, \gamma \ll 1$ .



**Рисунок П1. Спектры поглощения разбавленного раствора ТФО с примесью, измеренные в кюветах различной толщины.**

Аналогично определяется концентрация примеси  $\xi_2$  во втором порошке.

При смешивании двух частей порошка ТФО массами  $m_1$  и  $m_2$  с концентрациями примесей  $\xi_1$  и  $\xi_2$  соответственно, будет получен порошок с концентрацией примеси:

$$\xi = \frac{\xi_1 m_1 + \xi_2 m_2}{m_1 + m_2}, \quad \xi_1 \leq \xi \leq \xi_2$$

### **Приготовление образцов для измерения ВКВ ФЛ**

При росте кристаллов из газовой фазы методом физического парового транспорта порошок хорошо очищается от примеси. Этим методом можно получить наиболее чистый материал с наименьшим  $\xi$ . Для роста кристаллов с заданным количеством примеси, необходимо использовать растворные методы. Но даже при росте кристаллов из раствора нет гарантии, что примесь встроится в кристалл ровно в том соотношении, в котором она находилась в порошке ТФО.

Для контроля содержания примеси в кристаллах, после измерения ВКВ ФЛ их можно растворять, а далее определять концентрацию примеси в разбавленном растворе как было описано выше.

Из простых физических соображений следует, что метод роста поликристаллического слоя **на подложке из капли насыщенного раствора** позволит сохранить содержание примеси в кристалле таким же, каким оно было в исходном порошке ТФО.

Эффект реабсорбции в поликристаллических плёнках, выращенных на подложке, минимален среди всех изученных кристаллических образцов ТФО. С одной стороны, это удобно для сопоставления ВКВ ФЛ в образцах с различным количеством примеси. С другой – реабсорбция в исследуемых кристаллах является одним из путей переноса энергии от донора к акцептору, и высокий ВКВ ФЛ обычно достигается в крупных кристаллах с максимальной реабсорбцией. Поэтому нельзя пренебрегать сравнением ВКВ ФЛ крупных кристаллов, выращенных из раствора, с разным количеством примесей.

### **Анализ результатов**

Должен быть построен график зависимости ВКВ ФЛ кристаллов ТФО от концентрации примесей и, если этот график имеет максимум, должна быть определена **оптимальная для люминесцентных свойств концентрация примесей в ТФО**. Если график не имеет максимума, то есть ВКВ ФЛ всегда тем больше, чем больше концентрация примеси, следует поставить задачу целенаправленного синтеза ТФО с ядром Р4ТР, как перспективного материала для органических светоизлучающих устройств.

### **Пошаговый план работы**

1. Методом спектроскопии поглощения в растворах определить  $\xi$  в имеющихся порошках ТФО и кристаллов из газовой фазы.
2. Сопоставить полученные  $\xi$  с характерными значениями ВКВ ФЛ.
3. Получить зависимость ВКВ ФЛ( $\xi$ ), путем смешивания растворов из имеющихся порошков и трубных кристаллов.