

Механизмы возбуждения фосфоресценции пирена в фотопроводящей полимерной матрице

© Ю.А. Скрышевский, А.Ю. Вахнин

Институт физики Национальной академии наук Украины,
03680 Киев, Украина

E-mail: skrysh@iop.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 22 июня 2006 г.)

Изучены пути заселения нижайшего триплетно-возбужденного состояния T_1 пирена, внедренного в PS и фотопроводящие полимеры PMPS, PEPC и PVC. Фотолуминесценция возбуждалась в полосе первого электронного перехода пирена и указанных фотопроводящих полимеров. Установлено, что при концентрациях $0.05\text{--}0.50\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ пирен эффективно тушил флуоресценцию PMPS, PEPC и PVC, однако слабо влиял на эффективность фотогенерации геминальных электронно-дырочных пар. В результате в фотопроводящих полимерах фосфоресценция пирена возбуждалась как при интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightsquigarrow T_1$ из первого возбужденного синглетного состояния, так и путем захвата триплетных экситонов, которые образовывались при рекомбинации зарядовых пар. Кроме того, в PEPC и PVC фосфоресценция пирена возбуждалась при рекомбинации захваченной дырки с электроном. Поэтому величина отношения квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции пирена в фотопроводящих полимерах была значительно больше, чем в PS, в котором состояние T_1 пирена заселялось только путем конверсии $S_1 \rightsquigarrow T_1$.

Работа выполнена в рамках комплексной программы фундаментальных исследований Национальной академии наук Украины „Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии“.

PACS: 78.66.Qn, 32.50.+d, 72.20.Jv, 78.60.Kn

1. Вступление

Интерес к изучению фотофизических процессов в люминесцирующих проводящих органических соединениях обусловлен их практическим применением в активных слоях электролюминесцентных диодов [1–15] и цветных дисплеев [16]. Для этих целей особенно перспективно использовать растворимые полимеры, так как однородные пленки большой площади можно наносить из раствора высокотехнологическими методами струйной [4] и графаретной [8,16] печати.

В соответствии с предсказанием спиновой статистики [17], при рекомбинации инжектированных носителей заряда образуется в 3 раза больше триплетных экситонов, чем синглетных. Однако при комнатной температуре электрофосфоресценция органических соединений наблюдалась только в том случае, когда в излучающий слой вводили примесь, содержащую атом тяжелого металла [5,12–14], или такой атом включали в основную цепь макромолекулы полимера [9,11]. Тогда вследствие усиления спин-орбитального взаимодействия, индуцируемого тяжелым атомом [18], в молекуле значительно возрастал квантовый выход фосфоресценции (Ph). В отсутствие тяжелых атомов электрофосфоресценция полимеров была зарегистрирована только при низкой температуре ($T = 28\text{ K}$) [15]. Таким образом, формирование триплетных экситонов представляет собой главный механизм потерь, ограничивающих эффективность органических электролюминесцентных устройств.

Для повышения эффективности органического электролюминесцентного устройства в ряде работ предлагалось вводить в излучающий слой примесь, которая

бы действовала как акцептор триплетных экситонов основы и имела высокий квантовый выход Ph при комнатной температуре. Указанным требованиям удовлетворяли октаэтилпорфирин платины [5,10] и комплексы иридия с производными пиридина [12–14]. Однако исследования переноса энергии электронного возбуждения показали [10,14], что электрофосфоресценция этих соединений не возбуждалась в результате захвата триплетных экситонов основы, а возникала при рекомбинации электронов с дырками, захваченными примесью. При этом существенное увеличение квантовой эффективности электролюминесценции в основном обуславливалось улучшением баланса между концентрациями электронов и дырок, инжектированных в излучающий слой [10,12,14].

Прямой способ излучения процессов образования синглетных и триплетных экситонов в полимере основан на одновременной регистрации спектров флуоресценции (Fl) и Ph [9,10,12–15]. Чтобы показать, что триплетные экситоны, образующиеся при рекомбинации электронно-дырочных пар, могут сенсibilизировать Ph примесь, которая выступала акцептором триплетных экситонов, в настоящей работе изучены механизмы возбуждения Ph молекул пирена, внедренных в нейтральную и фотопроводящую полимерную основу. В качестве основы использовался полистирол (PS), поли(метилфенилсилан) (PMPS), поли-N-эпоксипропилкарбазол (PEPC) и поли-N-винилкарбазол (PVC). Возбуждение производилось при $T = 5\text{ K}$ в полосе перехода $S_1 \leftarrow S_0$ (из основного состояния S_0 в первое возбужденное синглетное S_1) пирена и фотопроводящих полимеров PMPS, PEPC и PVC, при котором в этих полимерах происходила

генерация электронно-дырочных пар [19–23]. Кроме того, в интервале $T = 5–295$ К были исследованы кривые термостимулированной люминесценции (TSL) чистых пленок PMPS, PEPC, PVC и пленок с примесями пирена и антрацена, а также измерены спектры TSL чистых пленок ($T = 80–120$ К). В результате было показано, что величина отношения Φ_{Ph}^G/Φ_{Fl}^G квантовых выходов Ph (Φ_{Ph}^G) и Fl (Φ_{Fl}^G) пирена в фотопроводящих полимерах PMPS, PEPC и PVC существенно выше, чем в нейтральной матрице PS, которая не поглощала возбуждающий свет.

2. Методика эксперимента

Пирен и антрацен очищали методом зонной плавки, а полимер PVC („Luvican“, производство фирмы BASF) — пятикратным осаждением из толуола при добавлении этанола. Полимеры и примесь растворялись отдельно в толуоле (концентрация полимера в растворе $C = 5–10$ wt.%), а затем растворы смешивались. Пленки толщиной $10–20$ μm получались путем полива раствора на подложки из плавленого кварца, после чего высушивались при комнатной температуре.

Спектры поглощения ($T = 295$ К) измеряли на спектрально-вычислительном комплексе KSVU-23, а спектры фотолюминесценции ($T = 5$ К) — на спектрометре SDL-1. Для возбуждения люминесценции использовалась ртутная лампа высокого давления ДРШ-250-3 с абсорбционным светофильтром для выделения группы линий в области длин волн $\lambda_{exc} = 313$ nm. Для низкотемпературных измерений образцы помещали в регулируемый оптический жидкостно-проточный гелиевый криостат, разработанный и изготовленный в Институте физики НАН Украины. Образцы находились в гелиевой атмосфере и при нормальном давлении, что позволяло легко производить их смену.

Абсолютный квантовый выход Fl чистых пленок PMPS, PEPC и PVC (Φ_{Fl}^H) при комнатной температуре определяли сравнением интегральной интенсивности Fl пленки и эталонного образца. В качестве эталона использовали раствор три-*p*-толиламина в толуоле ($C = 10^{-4}–10^{-3}$ mol · l⁻¹), квантовый выход Fl которого составлял 0.05 [24]. Величину Φ_{Fl}^H при $T = 5$ К получали путем сравнения интегральных интенсивностей Fl пленки, измеренных при 295 и 5 К. Точность измерений Φ_{Fl}^H составляла $\pm 10\%$.

Для возбуждения TSL образцы облучались при $T = 5$ К светом ртутной лампы в области 313–365 nm в течение 60 s, а затем нагревались с постоянной скоростью 0.15 K · s⁻¹. Сигнал TSL регистрировали на автоматизированной установке с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-106, работающего в режиме счета фотонов, а спектральный состав излучения измеряли интерференционными светофильтрами с полушириной полосы пропускания 10–15 nm.

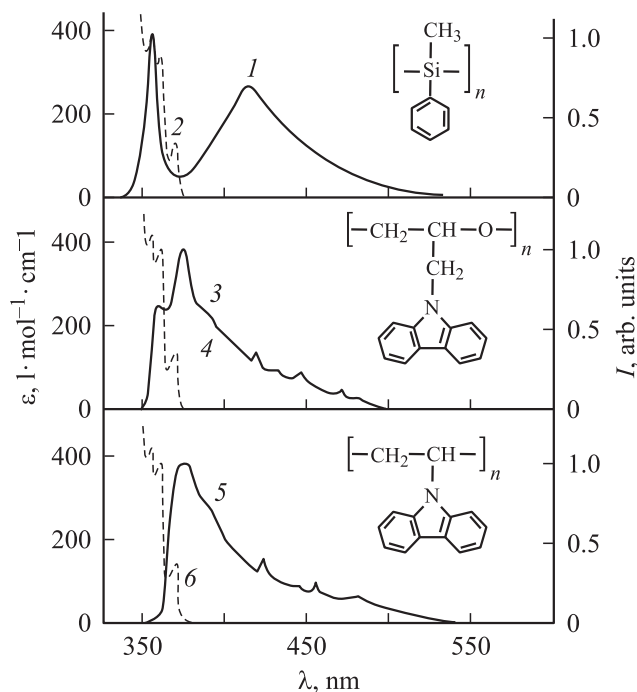


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции ($T = 5$ К, $\lambda_{exc} = 313$ nm) чистых пленок PMPS (1), PEPC (3), PVC (5) и поглощения раствора пирена ($T = 295$ К, $C = 5 \cdot 10^{-4}$ mol · l⁻¹) в толуоле (2, 4, 6). На вставках — структурные формулы PMPS, PEPC и PVC.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры фотолюминесценции чистых пленок PMPS, PEPC и PVC, измеренные при $T = 5$ К и $\lambda_{exc} = 313$ nm (структурные формулы макромолекул даны на вставках), и спектр поглощения раствора пирена в толуоле ($C = 5 \cdot 10^{-4}$ mol · l⁻¹), измеренный при $T = 295$ К. Величины Φ_{Fl}^H пленок PMPS, PEPC и PVC при $T = 5$ К приведены в таблице.

Известно [22,25], что в полисилианах вследствие перекрывания *sp*³-орбиталей соседних атомов кремния Si–Si σ -электроны делокализованы вдоль основной цепи макромолекулы. Делокализация σ -электронов сохраняется в пределах относительно небольших участков основной цепи — сегментов, которые выступают в роли хромофоров. Сегменты имеют различную длину и

Отношение квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции Φ_{Ph}^G/Φ_{Fl}^G пирена в различных полимерах, квантовый выход флуоресценции Φ_{Fl}^H и показатель преломления n чистых фотопроводящих полимеров, критический радиус R_0 переноса энергии

Полимер	Φ_{Ph}^G/Φ_{Fl}^G	Φ_{Fl}^H	n	R_0 , nm
PS	$1.3 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
PMPS	$5.4 \cdot 10^{-3}$	0.25	1.7	1.2
PEPC	$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.22	1.80	1.0
PVC	$13.0 \cdot 10^{-3}$	0.18	1.80	0.9

разделены конформационными дефектами, образующимися при изломах основной цепи. При $T = 5$ К спектр пленки PMPS (кривая 1 на рис. 1) состоит из двух полос FI: относительно узкой (полуширина ~ 800 см $^{-1}$) с максимумом при $\lambda_{\max} = 355$ nm и широкой, расположенной в видимой области спектра, с $\lambda_{\max} \approx 415$ nm. Узкая полоса была отнесена [25] к экситонному переходу $S_1(\sigma\sigma^*) \rightarrow S_0$ в длинных сегментах основной цепи макромолекулы. Широкая видимая полоса имеет сложную природу и формируется несколькими излучающими центрами. Максимум вблизи 415 nm связан с излучательным переходом из состояния с внутримолекулярным переносом заряда $S_1(\sigma\pi^*)^{CT}$, которое возникает при переносе σ -электрона с сегмента цепи на π^* -орбиталь боковой фенильной группы [26,27]. Излучение в длинноволновой области с $\lambda \geq 480$ nm связано со структурными дефектами — точками разветвления основной цепи макромолекулы. Эти дефекты образуются при сшивании основных цепей макромолекул в процессе синтеза полимера или при его облучении UV светом при температурах вблизи комнатной [27,28].

В спектре фотолюминесценции ($T = 5$ К) пленки PEPC (кривая 3 на рис. 1) можно выделить три полосы FI с $\lambda_{\max} \approx 358, 374$ и 390 nm и структурный спектр Ph с началом при $\lambda_{\max} = 419$ nm [29], связанные с переходами соответственно $S_1(n\pi^*) \rightarrow S_0$ и $T_1(n\pi^*) \rightarrow S_0$ (из первого возбужденного триплетного состояния T_1 в основное S_0) в боковых карбазолильных группах [30]. Спектр пленки PVC при $T = 5$ К состоит из широкой полосы FI с $\lambda_{\max} \approx 375$ nm, которая имеет слабое плечо при ~ 390 nm, и структурного спектра Ph с началом при $\lambda_{\max} = 424$ nm (кривая 5 на рис. 1). В этом случае полоса FI принадлежит [31,32] излучению пары карбазолильных групп, которые частично перекрываются между собой, и при возбуждении взаимодействие между ними слегка усилено по сравнению с объемом (это так называемый второй эксимер). Структурный спектр Ph полимера PVC, как и в PEPC, связан с излучательным переходом из состояния $T_1(n\pi^*)$ в боковой карбазолильной группе [33,34].

Из рис. 1 (кривые 2, 4, б) видно, что спектры поглощения пирена и FI полимеров частично перекрываются, причем область их перекрывания уменьшается в ряду PMPS, PEPC и PVC. Нами установлено, что в указанных полимерах пирен полностью тушит FI основы при $C \geq 0.1$ mol \cdot l $^{-1}$. Спектры фотолюминесценции пленок PS, PMPS, PEPC и PVC с примесью пирена $C = 0.1$ mol \cdot l $^{-1}$, измеренные при $T = 5$ К и $\lambda_{\text{exc}} = 313$ nm, приведены на рис. 2.

Известно [17,35], что в растворах пирена в зависимости от концентрации в спектре FI наблюдалась либо структурная полоса мономеров, либо широкая бесструктурная полоса эксимеров, интенсивность которой возрастала при увеличении концентрации. Из рис. 2 видно, что во всех исследованных полимерах спектры фотолюминесценции пирена при $C = 0.1$ mol \cdot l $^{-1}$ подобны и принадлежат излучению мономеров. При этом

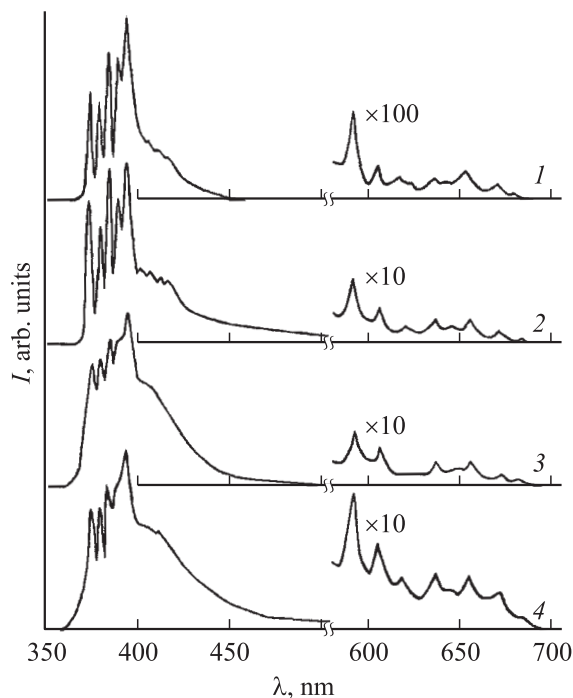


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции ($T = 5$ К, $\lambda_{\text{exc}} = 313$ nm) пленок PS (1), PMPS (2), PEPC (3) и PVC (4) с примесью пирена ($C = 0.1$ mol \cdot l $^{-1}$).

спектры FI и Ph начинаются узкими пиками с $\lambda_{\max} = 373$ и 592 nm, которые связаны с переходами $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$ и $T_1(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$ соответственно [30]. Концентрационные измерения показали, что широкая полоса эксимерной FI молекул пирена с $\lambda_{\max} \approx 480$ nm появлялась при концентрациях $C \geq 0.5$ mol \cdot l $^{-1}$. Установлено, что величина отношения $\Phi_{\text{Ph}}^G / \Phi_{\text{FI}}^G$ не зависела от концентрации пирена в интервале 0.05 – 0.50 mol \cdot l $^{-1}$ (в пределах ошибки измерения, равной 10 – 12%) и увеличивалась при замене PS на PMPS, PEPC или PVC (рис. 2 и таблица). Отметим, что при $C < 0.05$ mol \cdot l $^{-1}$ определение $\Phi_{\text{Ph}}^G / \Phi_{\text{FI}}^G$ в PMPS, PEPC и PVC затруднено из-за сильного перекрывания спектров FI основы и примеси.

После прекращения фотовозбуждения в полосе перехода $S_1 \leftarrow S_0$ при $T = 5$ К в пленках PMPS, PVC и PEPC появлялась изотермическая люминесценция, которая регистрировалась в течение десятков минут. Интенсивность этого излучения затухала по гиперболическому закону, а при последующем нагреве пленок наблюдалась TSL. Сигнал TSL представляет собой широкую асимметричную полосу, расположенную в интервале температур от 5 до 200 – 220 К, с главным максимумом при $95, 110$ и 130 К соответственно и слабовыраженным максимумом вблизи 25 – 35 К (кривые 1–3 на рис. 3). Подобные кривые приводились нами ранее [27,36,37]. Спектры TSL были измерены в интервале температур 80 – 120 К. Установлено, что спектр TSL пленки PMPS представляет собой широкую бесструктурную полосу с $\lambda_{\max} \approx 460$ nm (кривая 1 на вставке рис. 3), которая

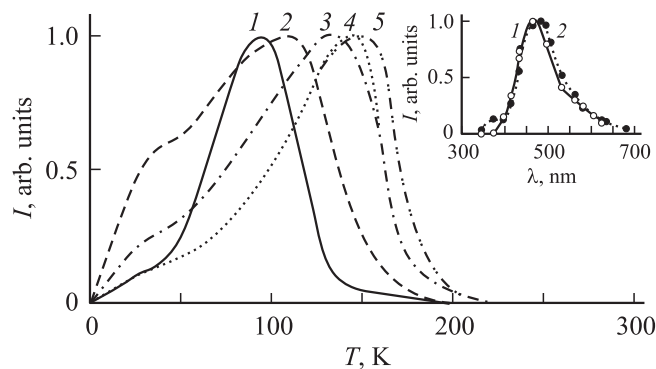


Рис. 3. Нормированные кривые TSL чистых пленок PMPS (1), PVC (2), PEPC (3) и пленок PEPC с примесью ($C = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) антрацена (4) и пирена (5). На вставке — нормированные спектры TSL чистых пленок PMPS (1) и PEPC (2), измеренные при $T = 80\text{--}120 \text{ K}$.

совпадала по форме и положению максимума с полосой Ph полимера [38]. Спектры TSL пленок PEPC и PVC подобны и состоят из двух широких полос: относительно слабой с $\lambda_{\text{max}} \approx 375 \text{ nm}$ и значительно более интенсивной с $\lambda_{\text{max}} \approx 490 \text{ nm}$ (кривая 2 на вставке рис. 3). При этом коротковолновая полоса расположена в том же спектральном диапазоне, что и F1 карбазолильных хромофорных групп (кривые 3 и 5 на рис. 1), а длинноволновая совпадала с бесструктурной полосой Ph, которая наблюдалась в спектрах карбазолилсодержащих полимеров при повышении температуры выше 40 K [29,34]. Эта бесструктурная полоса обусловлена излучением глубоких ловушек триплетных экситонов, а именно продуктов окисления карбазолильных групп [33], которые присутствуют даже в хорошо очищенных полимерах [19,20].

Также наблюдалась изотермическая и термостимулированная люминесценция пленок PMPS, PVC и PEPC с примесью антрацена ($C = 0.05\text{--}0.25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) и пирена ($C = 0.05\text{--}0.50 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Следует отметить, что максимум полосы (0,0)-перехода $S_1 \rightarrow S_0$ молекул антрацена в PMPS, PEPC и PVC расположен при $\lambda_{\text{max}} \approx 395 \text{ nm}$, т. е. ниже по энергии, чем полоса (0,0)-перехода $S_1 \rightarrow S_0$ основы, и при указанных концентрациях примеси F1 полимера была полностью потушена. Установлено, что введение антрацена и пирена в PMPS не изменяло форму и положение максимума кривой TSL, в то время как кривые TSL примесных пленок PEPC и PVC смещались в область высоких температур. Для примера на рис. 3 (кривые 4 и 5) приведены кривые TSL пленок PEPC с примесью антрацена и пирена ($C = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

4. Обсуждение результатов

Молекула пирена не содержит тяжелых атомов, а спин-орбитальная связь между состояниями $S_1(\pi\pi^*)$ и $T_1(\pi\pi^*)$ в молекулах плоских ароматических углеводо-

родов очень слабая [30]. Поэтому интенсивность Ph молекул пирена, внедренных в полимер, должна быть очень чувствительна к механизмам заселения их нижайшего триплетно-возбужденного состояния. Из приведенных в таблице данных видно, что при замене основы PS на PMPS, PEPC или PVC величина отношения $\Phi_{\text{Ph}}^G/\Phi_{\text{F1}}^G$ увеличивалась от 4 до 10 раз.

Рассмотрим механизмы возбуждения Ph молекул пирена, внедренных в полимерную матрицу. Поскольку PS не поглощает свет с длиной волны 313 nm, состояние T_1 примеси заселялось только в результате внутримолекулярной интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightsquigarrow T_1$. В отличие от PS полимеры PMPS, PEPC и PVC сильно поглощали свет с указанной длиной волны, причем энергия (0,0)-перехода $T_1 \rightarrow S_0$ в основе выше, чем в примеси, т. е. пирен являлся акцептором триплетных экситонов (рис. 4).

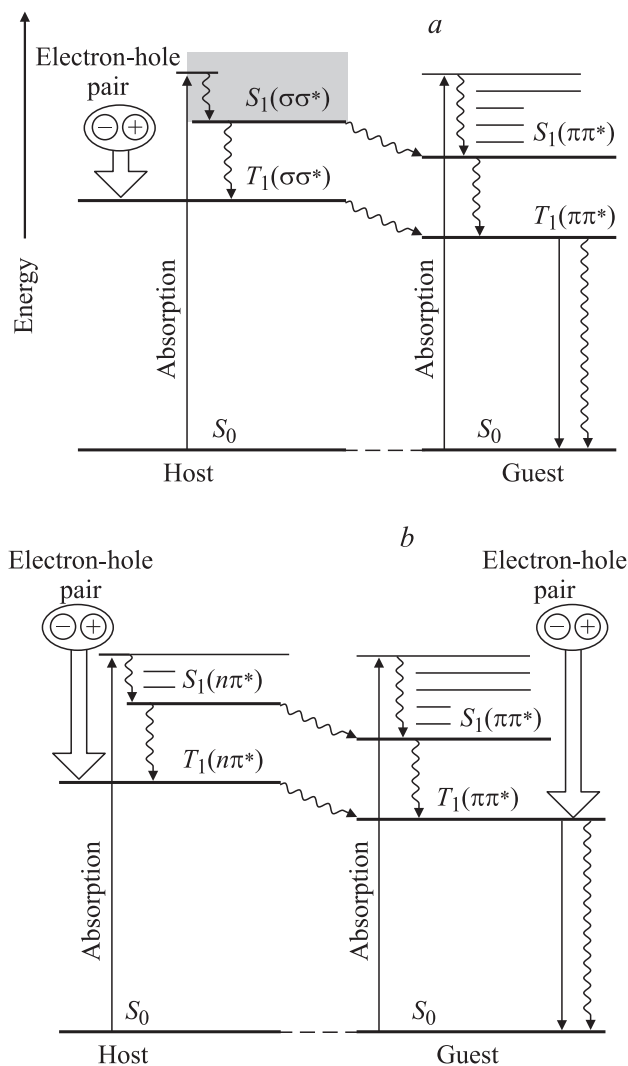


Рис. 4. Схема образования триплетных экситонов при поглощении света в полосе перехода $S_1 \leftarrow S_0$ фотопроводящего полимера основы (Host) и пути заселения состояния T_1 примеси (Guest) в PMPS (a) и PEPC, PVC (b).

Известно, что при поглощении света в полосе перехода $S_1 \leftarrow S_0$ в фотопроводящих полимерах PMPS, PEPC и PVC имеет место генерация геминальных электронно-дырочных пар. Предполагается, что в PMPS фотогенерация пар носителей происходит через образование состояния с внутримолекулярным переносом заряда $S_1(\sigma\pi^*)^{CT}$ [21,22], а в PEPC и PVC — через формирование эксиплексов при взаимодействии возбужденных карбазолильных хромофоров с молекулами, содержащими электронно-акцепторные группы, в частности с продуктами окисления карбазолильных групп и кислородом [19–21]. При приложении электрического поля геминальные электронно-дырочные пары могут частично диссоциировать, причем подвижными являются только дырки, а электроны остаются в центрах генерации [19–23]. Зависимости квантового выхода фотогенерации дырок от напряженности электрического поля и температуры в этих полимерах подчиняются закономерностям теории Онзагера. Существенно, что начальный квантовый выход пар носителей очень высокий и при комнатной температуре в PVC и PMPS составлял 0.11 и 0.45 соответственно [20–22].

В отсутствие внешнего электрического поля возникшие геминальные электронно-дырочные пары рекомбинируют, однако при низких температурах часть дырок может захватываться на ловушки. Излучательная рекомбинация пар носителей после прекращения возбуждения при низких температурах приводила к появлению в PMPS, PEPC и PVC изотермической и термостимулированной люминесценции [27,36,37]. Изотермическая люминесценция возникала при рекомбинации близких пар. Пары, характеризующиеся относительно большим расстоянием между электроном и дыркой и избежавшие рекомбинации при $T = 5$ К, рекомбинировали при нагреве образца после термического высвобождения захваченных дырок, что приводило к появлению TSL. При этом спектр TSL PMPS совпадал со спектром Ph сегментов силиконовой цепи, а в PEPC состоял из полосы Fl карбазолильных групп и полосы Ph глубоких ловушек триплетных экситонов, образованных продуктами окисления карбазолильных групп (вставка на рис. 3). Следовательно, в фотопроводящих полимерах PMPS, PEPC и PVC триплетные экситоны могли возникать не только путем интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightsquigarrow T_1$ в хромофорных группах макромолекулы, но и при рекомбинации зарядовых пар (рис. 4).

При введении примеси с энергией ионизации меньшей, чем у основы (такая примесь образовывала ловушку для дырок [17]), состояние T_1 примеси могло также заселяться в результате рекомбинации захваченной дырки с электроном, подобно тому как это происходило при электрофосфоресценции октаэтилпорфирина платины [10] и комплексов иридия с производными пиридина [14]. Установлено, что введение в PMPS антрацена и пирена не влияло на форму и положение максимума кривых TSL, т.е. эти примеси не создавали ловушку для дырок в PMPS. Этот результат согласуется с тем, что

порог фотоионизации антрацена и пирена в твердой фазе (5.9 и 5.8 eV [17]) выше, чем у PMPS (5.6 eV [21]). Следовательно, увеличение Φ_{Ph}^G/Φ_{Fl}^G при переходе от PS к PMPS можно объяснить захватом триплетных экситонов основы молекулами пирена (рис. 4, а). В то же время порог фотоионизации PEPC и PVC в твердой фазе равен 6.1 eV [19–21], т.е. выше, чем у антрацена и пирена, и эти примеси должны вести себя как ловушки для дырок в PEPC и PVC. Этот вывод согласуется с обнаруженным смещением максимума кривой TSL в область высоких температур при введении в PEPC и PVC указанных примесей (кривые 3–5 на рис. 3). Поэтому увеличение Φ_{Ph}^G/Φ_{Fl}^G пирена при замене PS на PEPC и PVC может быть вызвано не только захватом триплетных экситонов основы, но и возбуждением состояния T_1 молекулы пирена при рекомбинации захваченной дырки с электроном (рис. 4, б).

В случае триплетных экситонов перенос энергии осуществляется путем обменного взаимодействия между ближайшими хромофорами [35], которые также выступают в роли транспортных центров для носителей заряда [19–21]. Сравнение химической структуры PVC и PEPC (вставка на рис. 1) показывает, что в PVC карбазолильные группы, которые непосредственно связаны с каждым вторым атомом углерода основной цепи, расположены более регулярно, чем в PEPC, т.е. имеют более определенную ориентацию относительно основной цепи, а среднее расстояние между ними меньше. Кроме того, в отличие от PVC макромолекула PEPC состоит всего из четырех-пяти мономерных звеньев. Поэтому в пленке PVC миграция триплетных экситонов и транспорт носителей заряда на большие расстояния обеспечиваются не только за счет переноса между цепями, как в PEPC, но и вдоль основной цепи макромолекулы, и величина Φ_{Ph}^G/Φ_{Fl}^G для примеси пирена в PVC должна быть больше, чем в PEPC, что наблюдалось на эксперименте (таблица).

Поскольку спектры Fl полимеров PMPS, PEPC и PVC перекрывались со спектром поглощения пирена только частично, а его экстинкция в области перекрывания относительно мала (рис. 1), прямой перенос энергии от синглетно-возбужденных хромофорных групп основы (донора) к молекулам примеси (акцептора) в результате диполь-дипольного взаимодействия, т.е. по механизму Фёрстера [17,35], преобладал над тривиальным переносом энергии путем реабсорбции Fl донора. Константа скорости переноса энергии по механизму Фёрстера k_{DA} зависит от расстояния между донором и акцептором R_{DA} , величины критического радиуса переноса R_0 и времени затухания Fl донора в отсутствие акцептора τ_D

$$k_{DA} = (\tau_D)^{-1} (R_0/R_{DA})^6. \quad (1)$$

Значение R_0 определяется выражением [10,35]

$$R_0^6 = \frac{0.5291\chi^2\Phi_D}{Nn^4} \int F_D(\nu) \varepsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}. \quad (2)$$

Здесь χ^2 — ориентационный множитель (2/3 для случайной ориентации донора и акцептора), N — число

Авогадро, Φ_D — квантовый выход FI донора (равный Φ_{FI}^H в нашем случае), n — показатель преломления основы, $F_D(\nu)$ — нормированный спектр FI донора (т.е. $\int F_D(\nu)d\nu = 1$), $\epsilon_A(\nu)$ — молярный коэффициент экстинкции акцептора, ν — волновое число. Значения n для PMPS [22] и PEPC, PVC [39], а также величины R_0 для примеси пирена, рассчитанные по формуле (2), приведены в таблице.

Если предположить, что примесь распределена равномерно и каждая ее молекула находится в сфере с радиусом R , а концентрация измерена в $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, то радиус сферы (в нанометрах) составляет

$$R = 10^7 \left(\frac{3}{4\pi n C} \right)^{1/3} = 0.735 / \sqrt[3]{C}. \quad (3)$$

В этом приближении расстояние между донором и ближайшей молекулой акцептора не превышает R , однако реальное расстояние, на которое происходит прямой перенос энергии, может быть меньше R в результате миграции синглетного экситона. При использованных концентрациях пирена ($C = 0.05\text{--}0.50 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) величина R изменялась от 2.0 до 0.92 nm, т.е. отношение R_0/R находилось в интервале 0.60–1.30, 0.50–1.09 и 0.45–0.98 для PMPS, PEPC и PVC соответственно. Поэтому перенос энергии от PMPS, PEPC и PVC к пирену эффективно конкурировал с другими процессами дезактивации состояния S_1 основы, в частности с флуоресценцией, интеркомбинационной конверсией и фотогенерацией геминальных электронно-дырочных пар.

Установлено, что в пленках PMPS, PEPC и PVC с примесями антрацена и пирена FI основы полностью тушилась при $C \geq 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. В то же время в этих системах происходила генерация зарядовых пар, поскольку наблюдались изотермическая и термостимулированная люминесценция. Этот результат хорошо согласуется с известными литературными данными. Было показано, что в PMPS константа скорости формирования состояния с внутримолекулярным переносом заряда $S_1(\sigma\pi^*)^{CT}$, которое участвует в процессе фотогенерации дырок [21,22], примерно в 10 раз превышает скорость излучательного перехода $S_1(\sigma\sigma^*) \rightarrow S_0$ [40], а антрацен и нафтацен ($C = 3 \text{ mol.}\%$) оказывали слабое влияние на квантовый выход фотогенерации дырок в PMPS [23]. Следовательно, перенос энергии от PMPS к пирену конкурировал в основном с FI основы. В свою очередь введение антрацена и перилена в PVC ($C = 1.5\text{--}5 \text{ mol.}\%$) сопровождалось уменьшением дырочного фототока всего в 5 раз [19]. Учитывая, что в молекуле карбазола процессы излучения FI и интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightsquigarrow T_1$ почти равновероятны (их квантовые выходы составляют 0.36 и 0.55 соответственно [41]), перенос энергии возбуждения от PEPC или PVC к пирену одинаково конкурировал как с FI, так и с интеркомбинационной конверсией $S_1 \rightsquigarrow T_1$ в карбазолильных хромофорах. Необходимо также отметить, что при повышении концентрации пирена в интервале $C = 0.05\text{--}0.50 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (при этом отношение

R_0/R увеличивалось более чем в 2 раза) скорость переноса энергии возбуждения от основы к примеси по механизму Фёрстера должна возрастать в соответствии с формулой (1) почти на два порядка. Однако нами установлено, что величина Φ_{Ph}^G/Φ_{FI}^G не зависела от концентрации пирена в PMPS, PEPC и PVC (в пределах ошибки измерений). Следовательно, совокупность полученных экспериментальных результатов и известных из литературы данных доказывает, что при указанных концентрациях пирена триплетные экситоны в PMPS, PEPC и PVC преимущественно возникали при рекомбинации фотогенерированных электронно-дырочных пар.

5. Заключение

Таким образом, измерения спектров TSL показали, что в фотопроводящих полимерах PMPS, PEPC и PVC триплетные экситоны возникали как в результате интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightsquigarrow T_1$ в хромофорных группах макромолекулы, так и при рекомбинации электронов и дырок, которые генерировались при фотовозбуждении. В указанных полимерах примесь пирена являлась акцептором синглетных и триплетных экситонов основы, а также действовала как ловушка для дырок в PEPC и PVC. При концентрациях $0.05\text{--}0.50 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ пирен полностью тушил флуоресценцию PMPS, PEPC и PVC, однако не оказывал существенного влияния на фотогенерацию геминальных электронно-дырочных пар. В результате в полимерах PMPS, PEPC и PVC фосфоресценция пирена возбуждалась как вследствие интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightsquigarrow T_1$, так и путем захвата триплетных экситонов, которые образовывались при рекомбинации зарядовых пар. Показано, что в PEPC и PVC фосфоресценция пирена возбуждалась также при рекомбинации захваченной дырки с электроном. В отличие от PMPS, PEPC и PVC в матрице PS, которая не поглощала возбуждающий свет, фосфоресценция пирена возбуждалась только в результате интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightsquigarrow T_1$. Поэтому величина отношения квантовых выходов фосфоресценции и флуоресценции пирена, введенного в фотопроводящие полимеры PMPS, PEPC и PVC, была больше в 4–10 раз, чем в PS.

Список литературы

- [1] C.W. Tang, S.A. VanSlyke. Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987).
- [2] A. Fujii, K. Yoshimoto, M. Yoshida, Y. Ohmori, K. Yoshino. Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1365 (1995).
- [3] H. Suzuki, S. Hoshino, C.-H. Yuan, M. Fujiki, S. Toyoda, N. Matsumoto. IEEE J. Sel. Top. Quantum. Electronics **4**, 129 (1998).
- [4] T.R. Hebner, C.C. Wu, D. Marcy, M.H. Lu, J.C. Sturm. Appl. Phys. Lett. **72**, 519 (1998).
- [5] M.A. Baldo, D.F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M.E. Thompson, S.R. Forrest. Nature **395**, 151 (1998).
- [6] J. Kalinowski. J. Phys. D: Appl. Phys. **32**, R179 (1999).

- [7] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Bredas, M. Logdlund, W.R. Salaneck. *Nature* **397**, 121 (1999).
- [8] D.A. Pardo, G.E. Jabbour, N. Peyghambarian. *Adv. Mater.* **12**, 1249 (2000).
- [9] J.S. Wilson, A.S. Dhoot, A.J.A.B. Seeley, M.S. Khan, A. Kohler, R.H. Friend. *Nature* **413**, 828 (2001).
- [10] P.A. Lane, L.C. Pallis, D.F. O'Brien, C. Giebeler, A.J. Cadby, D.G. Lidzey, J. Campbell, W. Blau, D.D.C. Bradley. *Phys. Rev. B* **63**, 235 206 (2001).
- [11] J.M. Lupton, A. Pogantsch, T. Piok, E.J.W. List, S. Patil, U. Scherf. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 167 401 (2002).
- [12] W. Zhu, Y. Mo, M. Yuan, W. Yang, Y. Cao. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2045 (2002).
- [13] F.-C. Chen, G. He, Y. Yang. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1006 (2003).
- [14] X. Gong, J.C. Ostrowski, G.C. Bazan, D. Moses, A.J. Heeger, M.S. Liu, A.K.-Y. Jen. *Adv. Mater.* **15**, 45 (2003).
- [15] S. Sinha, C. Rothe, R. Guntner, U. Scherf, A.P. Monkman. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 127 402 (2003).
- [16] J. Birnstock, J. Blassing, A. Hunze, M. Scheffel, M. Stossel, K. Heuser, G. Wittmann, J. Worle, A. Winnacker. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3905 (2001).
- [17] М. Поуп, Ч. Свенберг. Электронные процессы в органических кристаллах. В 2-х томах. Т. 1. Мир, М. (1985). 544 с.
- [18] С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. Мир, М. (1972). 448 с.
- [19] А.В. Ванников, А.Д. Гришина. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. Наука, М. (1984). 261 с.
- [20] М. Поуп, Ч. Свенберг. Электронные процессы в органических кристаллах. В 2-х томах. Т. 2. Мир, М. (1985). 464 с.
- [21] P.M. Borsenberger, D.S. Weiss. *Organic Photoreceptors for Xerography*. Marcel Dekker Inc., N.Y. (1998). 768 p.
- [22] S. Nespurek. *Mat. Sci. Eng. C* **8–9**, 319 (1999).
- [23] S. Nespurek, H. Valerian, A. Eckhardt, V. Herden, W. Schnabel. *Polym. Adv. Technol.* **12**, 306 (2001).
- [24] Ю.А. Скрышевский. *ЖПС* **69**, 629 (2002).
- [25] R.D. Miller, J. Michl. *Chem. Rev.* **89**, 1359 (1989).
- [26] O. Ito, M. Terazima, T. Azumi, N. Matsumoto, K. Takeda, M. Fujino. *Macromolecules* **22**, 1718 (1989).
- [27] S. Nespurek, A. Kadashchuk, Yu. Skryshevski, A. Fujii, K. Yoshino. *J. Luminescence* **99**, 131 (2002).
- [28] A. Watanabe, H. Miike, Y. Tsutsumi, M. Matsuda. *Macromolecules* **26**, 2111 (1993).
- [29] Ю.П. Пирятинский, В.Н. Яшук, Ю.А. Черкасов, Ю.Н. Кирпач, Е.Л. Александрова. *ЖПС* **53**, 41 (1990).
- [30] Р.Н. Нурмухаметов. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. Химия, М. (1971). 216 с.
- [31] S. Tagawa, M. Washio, Y. Tabata. *Chem. Phys. Lett.* **68**, 276 (1979).
- [32] G. Peter, H. Bassler, W. Schrof, H. Port. *Chem. Phys.* **94**, 445 (1985).
- [33] И.С. Горбань, Т.П. Волкова, А.Я. Кальницкий, В.Н. Яшук. *УФЖ* **29**, 1267 (1984).
- [34] R.D. Burkhart, D.K. Chakraborty. *J. Phys. Chem.* **94**, 4143 (1990).
- [35] Дж. Гиллет. Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах. Мир, М. (1988). 435 с.
- [36] А.К. Кадашук, Н.И. Остапенко, Ю.А. Скрышевский, Е.Н. Великая, М.Т. Шпак. *ФТТ* **31**, 203 (1989).
- [37] Ю.А. Скрышевский, А.К. Кадашук, Н.И. Остапенко. *ФТТ* **42**, 1505 (2000).
- [38] Ю.А. Скрышевский. *ЖПС* **71**, 617 (2004).
- [39] Ю.А. Скрышевский, Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, А.К. Кадашук, Н.И. Остапенко. *Оптика и спектроскопия* **88**, 399 (2000).
- [40] M. Terazima, O. Ito, T. Azumi. *Chem. Phys. Lett.* **160**, 319 (1989).
- [41] В.Л. Ермолаев, Е.Б. Свешникова. *Acta Phys. Polon.* **34**, 771 (1968).