

Особенности фотолюминесценции и рекомбинационной люминесценции аморфных молекулярных полупроводников, допированных органическими красителями

© Н.А. Давиденко[¶], С.Л. Студзинский, Н.А. Деревянко*, А.А. Ищенко*, Ю.А. Скрышевский, А.Д. Аль-Кадими

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
01033 Киев, Украина

* Институт органической химии Национальной академии наук Украины,
02094 Киев, Украина

(Поступила 14 ноября 2001 г. Принята к печати 5 февраля 2001 г.)

Исследованы фотопроводимость, фотолюминесценция и термостимулированная люминесценция фотопроводящих пленок поли-*N*-эпоксипропилкарбазола, поли-*N*-винилкарбазола и нефотопроводящих поливинилбутирала, поливинилового спирта, полистирола и полиэтилена, допированных катионными, анионными и нейтральными красителями. Обнаружено усиление фотолюминесценции катионных красителей в пленках фотопроводящих полимеров по сравнению с нефотопроводящими. Усиление фотолюминесценции коррелирует с возрастанием фотопроводимости, тушащим действием внешнего электрического поля на интенсивность фотолюминесценции и с возрастанием интенсивности рекомбинационной люминесценции. Предполагается, что эффект усиления связан с наличием в пленках карбазолилсодержащих полимеров преддимерных ловушек для дырок вблизи ионов красителя. Предложены модельные представления формирования ловушек при фотогенерации дырок в преддимерные состояния.

1. Введение

Пленки аморфных молекулярных полупроводников (АМП) на основе поли-*N*-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК) и поли-*N*-винилкарбазола (ПВК), допированные полиметиновыми органическими красителями [1], обладают фотопроводниковыми свойствами, что представляет практический интерес с точки зрения их использования в качестве регистрирующих сред для электрографии и голографии [2–4]. Эти же среды могут быть использованы в электролюминесцентных устройствах, так как при комнатных температурах бимолекулярная рекомбинация свободных зарядов в молекулах красителя носит излучательный характер [5,6]. Об излучательном характере рекомбинации зарядов в области комнатных температур свидетельствуют также результаты исследований термостимулированной рекомбинационной люминесценции, полученные ранее в работе [7]. Это позволяет предположить, что люминесцентные свойства цианинов в АМП определяются не только излучательными переходами фотовозбужденных молекул красителя в основное состояние, но и излучательной рекомбинацией фотогенерированных электронно-дырочных пар. Ввиду важности понимания зависимостей интенсивности фотолюминесценции полиметинов от фотофизических свойств полимерной матрицы и от энергии квантов света возбуждения люминесценции для создания сред, способных к регистрации и модуляции оптического излучения, в настоящей работе поставлена цель исследовать люминесцентные свойства АМП с полиметиновыми красителями различной ионности.

2. Образцы и методики эксперимента

Для достижения поставленной цели исследовали особенности фотопроводимости, фотолюминесценции (ФЛ) и термостимулированной люминесценции (ТСП) полимерных пленок с добавками полиметиновых красителей различной ионности и химической структуры.

В качестве фотопроводящих полимеров использованы олигомеры ПЭПК и полимеры ПВК [8], а нефотопроводящих — поливинилбутираль (ПВБ), поливиниловый спирт (ПВС), полистирол (ПС) и полиэтилен (ПЭ) [9]. Молекулярные массы (а.е.м.) исследуемых полимеров такие: ПЭПК — 900, ПВК₁ — $(6-7) \cdot 10^3$, ПВК₂ — $(1-2) \cdot 10^4$, ПВК₃ — $7 \cdot 10^4$, ПВК₄ — $3 \cdot 10^5$, ПС — $2.3 \cdot 10^5$, ПВБ — $(7 \cdot 10^4 - 10^5)$, ПВС — более 10^5 , ПЭ — $1.25 \cdot 10^5$.

В качестве допантов (рис. 1) использованы катионные (1–3), анионные (4, 5), катион-анионный (6), нейтральный (7) полиметиновые красители и катионный ксантеновый краситель родамин 6Ж (8) [1].

Анионный цианин 4 имеет тот же хромофор, что и катионный краситель 1, несмотря на то что суммарный заряд окрашенного иона в первом случае –1, а в последнем +1. Это связано с тем, что сульфогруппы, обеспечивающие суммарный отрицательный заряд, введены к атомам, не входящим в цепь сопряжения. Катион-анионный краситель 6 состоит из катиона и аниона полиметинов соответственно 2 и 5. Нейтральный (мероцианиновый) краситель 7 является гибридом катионного 1 и анионного 5 полиметинов. Таким образом, изменение заряда иона и химического строения цианинов 1–7 обеспечивается в пределах одного структурного типа красителей,

[¶] E-mail: daviden@ukrpack.net

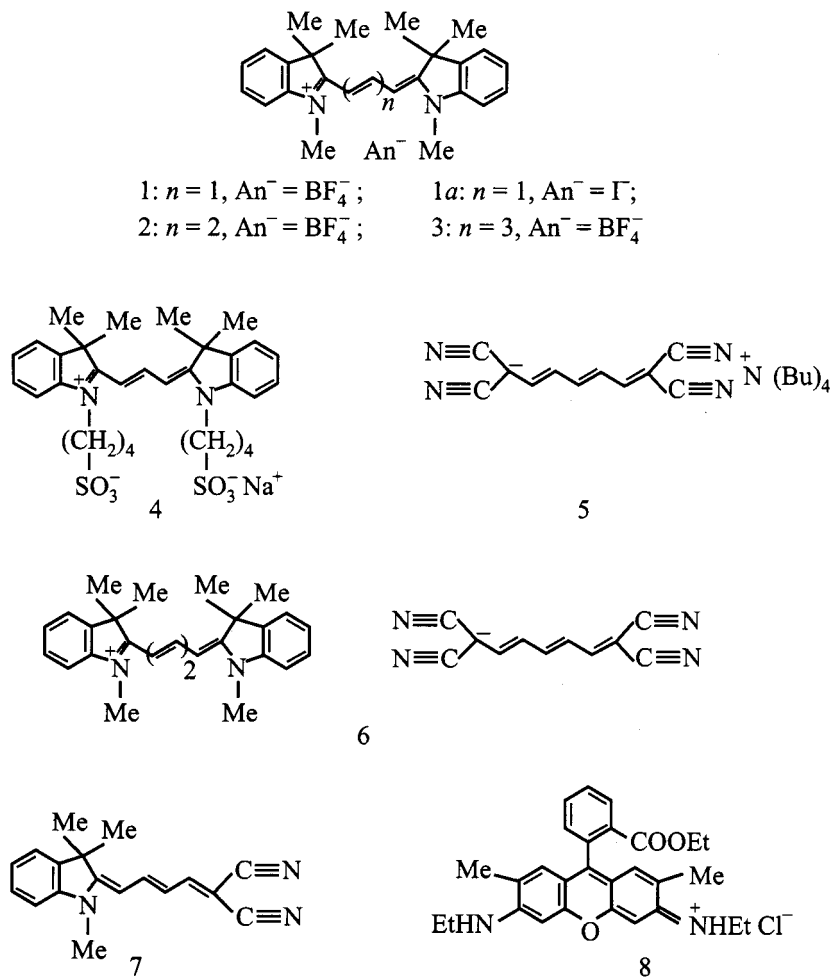


Рис. 1. Красители — допанты аморфных молекулярных полупроводников.

что делает их идеальными объектами для исследования фотофизических особенностей окрашенных полимеров.

Образцы приготавливались в виде структур со свободной поверхностью (стеклянная подложка)–(аморфная полимерная пленка) или (стеклянная подложка)–(электропроводящий слой SnO_2)–(аморфная полимерная пленка) и сэндвич-структур (кварцевая подложка)– SnO_2 –АМП–Al. Концентрация красителей в пленках — 1 масс%. Окрашенные пленки получены высушиванием растворов полимера с красителем в хлористом метиле, нанесенных на поверхность стеклянных подложек с электропроводящим слоем или без него. Пленки высушивались в термическом шкафу в течение 3 ч при температуре $+80^\circ\text{C}$. Толщины, измеренные с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4, составляли 1 мкм. При приготовлении образцов сэндвич-структур алюминиевые электроды наносили на полимерные пленки методом термического напыления в вакуумной камере.

Коэффициент поглощения (κ) полимерных пленок определяли в образцах без электропроводящего слоя на спектрально-вычислительном комплексе КСВИП-23. Облучение полимерных пленок при измерениях ФЛ про-

изводили видимым светом с использованием стеклянных светофильтров. Угол падения возбуждающего света и угол регистрации переизлученного света составляли 45° по отношению к плоскости образца. В образцах с электропроводящим слоем измеряли интенсивность ФЛ (I_{PL}) и определяли величину δI_{PL} относительно изменения I_{PL} в электрическом поле напряженностью E из соотношения $\delta I_{\text{PL}} = [I_{\text{PL}}(E) - I_{\text{PL}}(0)]/I_{\text{PL}}(0)$, где $I_{\text{PL}}(E)$ — значение I_{PL} после включения электрического поля, $I_{\text{PL}}(0)$ — значение I_{PL} до включения электрического поля. Для этого вначале при выбранной длине волны света возбуждения люминесценции (λ_{irr}) определяли $I_{\text{PL}}(0)$. Затем при непрерывном облучении светом в полимерной пленке создавали электрическое поле, регистрировали изменение во времени интенсивности фотолюминесценции до нового квазистационарного значения $I_{\text{PL}}(E)$. После выключения электрического поля регистрировали кинетику восстановления интенсивности ФЛ до ее первоначального значения. Такие циклы измерений повторяли несколько раз. Управление монохроматором, регистрацию интенсивности света и обработку результатов измерений производили с помо-

шью ЭВМ, входящей в состав комплекса КСВИП-23. Величину I_{PL} для каждой длины волны света λ_{irr} определяли как среднее значение из 5 измерений. Значения κ и I_{PL} измеряли для длин волн излучения в диапазоне $\lambda = 400-1000$ нм, в котором находятся длинноволновые полосы поглощения красителей и отсутствует поглощение исследуемых полимеров. Эти измерения выполнены при температуре $T = 293$ К.

Электрическое поле в полимерной пленке образцов со свободной поверхностью создавали при ее зарядке в коронном разряде с помощью специального электронного устройства, в котором над плоскостью образца со стороны пленки находится коронирующий электрод в виде металлической нити. В момент включения электрического поля между коронирующим электродом и электропроводящим слоем SnO_2 образца прикладывается высокое электрическое напряжение (несколько кВ), что приводит к ионизации газовой смеси в виде коронного разряда над поверхностью полимерной пленки и к равномерному по площади осаждению ионов газа одного знака (например, положительных ионов) на ее свободной поверхности. Величина напряженности электрического поля, создаваемого в полимерной пленке в направлении между слоем SnO_2 и зарядом ионов на поверхности зависит от плотности зарядов на поверхности и регулируется величиной электрического напряжения между коронирующим электродом и слоем SnO_2 . Напряженность электрического поля в пленке была $E = 1 \cdot 10^8$ В/м, и ее определяли исходя из величины потенциала свободной поверхности полимерной пленки относительно потенциала электропроводящего слоя SnO_2 в момент времени после выключения напряжения. Потенциал свободной поверхности полимерной пленки измеряли с помощью электростатического зонда на основе электрометра В7-30, в котором зондирующий электрод расположен над свободной поверхностью полимерной пленки, а второй электрод соединен с электропроводящим слоем SnO_2 . Калибровку измерительного зонда производили до проведения цикла экспериментов, и точность измерений потенциала поверхности и электрического поля составляла не менее 5%. Электронное устройство для зарядки полимерной пленки в коронном разряде и измерительный зонд описаны в [2] и используются в приборах для голографии и электрографии [2].

В образцах сэндвич-структур измеряли величину фототока (j) в режиме фотосопротивления при положительной полярности электрического напряжения на Al-электроде с помощью запоминающего осциллографа при облучении со стороны электрода SnO_2 монохроматическим светом с длиной волны $\lambda > 400$ нм в области поглощения красителей и за пределами поглощения полимерной матрицы. В этих экспериментах величину E изменяли в пределах $2 \cdot 10^7 - 2 \cdot 10^8$ В/м.

Термостимулированную люминесценцию (ТСЛ) в образцах со свободной поверхностью полимерной пленки измеряли так же, как в [7], с помощью автоматизированной установки, в которой интегральная интенсивность

(I_{TL}) регистрировалась фотоумножителем, работающим в режиме счета фотонов и расположенным в непосредственной близости от оптического окна криостата. Температуру исследуемого образца изменяли в диапазоне $T = 4.2-330$ К по линейному закону со скоростью 0.1 К/с. Для измерений зависимостей $I_{TL}(T)$ охлажденный образец в криостате при $T_{irr} = 5$ К облучали светом либо с длиной волны $\lambda_{irr} = 365$ нм (в области поглощения ПВК, ПЭПК), либо с $\lambda_{irr} > 400$ нм (в области поглощения красителей). Образец выдерживали в темноте при температуре облучения до затухания изотремической рекомбинационной люминесценции. Затем включали линейный нагрев образца. Длительность облучения составляла 60 с и соответствовала насыщению зависимости I_{TL} от дозы облучения. В качестве источника света использовалась ртутная лампа ДРШ-500М с набором светофильтров.

3. Экспериментальные результаты

Полимерные пленки на основе как фотопроводящих, так и нефотопроводящих полимеров без добавок красителей 1–8 не поглощают свет в видимой области спектра. При введении в них 1 масс% исследуемых красителей появляются интенсивные полосы поглощения. В спектре ФЛ окрашенных пленок наблюдается одна полоса при возбуждении в полосе поглощения. Контур кривой ФЛ зеркально подобен контуру полосы поглощения. Значения длин волн света, соответствующих максимумам поглощения (λ_{max}^a) и ФЛ (λ_{max}^L) окрашенных пленок ПЭПК и ПС приведены в таблице. Замена полимерной матрицы ПЭПК на ПВК и ПС существенно не влияет на положение полос поглощения и ФЛ (рис. 2), что является следствием близких значений показателей преломления n_D этих полимеров [8,9]. В спектре поглощения красителя 6 наблюдаются две полосы, отвечающие поглощению окрашенных форм соответственно аниона 5 и катиона 2. Однако в спектре ФЛ имеет место только длинноволновое излучение при возбуждении как

Спектральные характеристики пленок ПЭПК и ПС с 1 масс% красителя

| Краситель | ПЭПК | | ПС | |
|-----------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | λ_{max}^a , нм | λ_{max}^L , нм | λ_{max}^a , нм | λ_{max}^L , нм |
| 1 | 565 | 575 | 572 | 585 |
| 1a | 565 | 575 | 572 | 585 |
| 2 | 667 | 678 | 675 | 687 |
| 3 | 755 | 762 | 760 | 775 |
| 4 | 665 | 672 | 673 | 687 |
| 5 | 557 | 585 | 560 | 592 |
| 6 | 563 | 693 | 565 | |
| | 673 | | 680 | 700 |
| 7 | 535 | 592 | 540 | 603 |
| 8 | 543 | 557 | 552 | 566 |

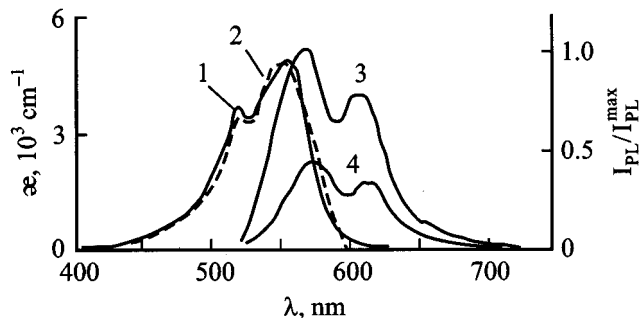


Рис. 2. Спектры оптического поглощения (1, 2) и фотолюминесценции (3, 4) пленок ПЭПК (1, 3) и ПС (2, 4), содержащих 1 масс% красителя 1. I_{PL}^{max} — интенсивность фотолюминесценции в максимуме.

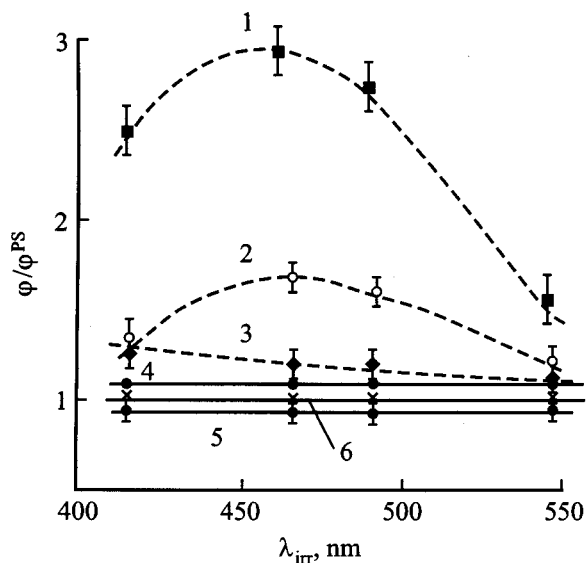


Рис. 3. Зависимость относительного квантового выхода фотолюминесценции пленок ПЭПК (1), ПВК₁ (2), ПВК₄ (3), ПЭ (4), ПВБ (5), ПВС (6), содержащих 1 масс% красителя 1, от длины волны возбуждения λ_{irr} . Регистрация люминесценции осуществлялась на длине волны $\lambda = 575$ нм.

в коротковолновой, так и в длинноволновой полосе поглощения, свидетельствующее о передаче энергии возбуждения от аниона к катиону.

У катионных полиметиновых красителей 1, 1а, 2, 3 и ксантенового красителя 8 замена матриц ПС, ПВБ, ПВС, ПЭ на ПЭПК и ПВК вызывает усиление ФЛ при возбуждении на коротковолновом крае полосы поглощения красителя. Эффект усиления ФЛ иллюстрирует рис. 3. На нем на примере красителя 1 показана зависимость отношения квантового выхода ФЛ в окрашенных фотопроводящих полимерах (φ) к величине квантового выхода в ПС φ^{PS} от λ_{irr} . В фотопроводящих пленках с уменьшением λ_{irr} относительный квантовый выход возрастает (рис. 3, кривые 1–3). Наибольшая его величина достигается в пленках ПЭПК. Интенсивность люминес-

ценции в этом случае линейно зависит от интенсивности возбуждающего света, но при этом величина φ не изменяется. Для выбранных длин волн возбуждения и регистрации ФЛ не наблюдается в полимерных пленках без добавок красителя. Эффект усиления люминесценции уменьшается при удлинении полиметиновой цепи (рост n) в ряду катионных красителей 1–3 и при замене ПЭПК на ПВК (рис. 4). Этот эффект не наблюдается в полимерных пленках с анионными 4, 5 и нейтральным 7 красителями, но есть в пленках с катион-анионным красителем 6 в полосе катиона. Для соединения 6 он проявляется при возбуждении в области поглощения не только катиона, но и аниона. Следовательно, анион не способен усилить собственную ФЛ в анионном красителе 5, но участвует в ее усилении у катиона цианина 6 за счет передачи энергии возбуждения в катион-анионной паре. Однако интенсивность ФЛ катионных красителей в фотопроводящих полимерах зависит от природы аниона Ap^- . Так, при замене аниона BF_4^- на Γ^- в соединении 1 увеличивается интенсивность ФЛ.

На рис. 5, 6 приведены зависимости δI_{PL} от λ_{irr} для образцов с полимерными пленками, обладающими фотопроводниковыми свойствами. Абсолютная величина δI_{PL} одинакова для всех длин волн ФЛ красителя в пленке. Это означает, что внешнее электрическое поле не оказывает существенного влияния на вид спектральной линии ФЛ, но уменьшает ее интенсивность. В пленках ПЭПК и ПВК тушение электрическим полем возрастает при уменьшении λ_{irr} . В образцах с пленками на основе ПС, ПВБ, ПВС, ПЭ влияния электрического поля на ФЛ исследуемых красителей не обнаружено. Оно не влияет также на ФЛ полимерных пленок с анионными

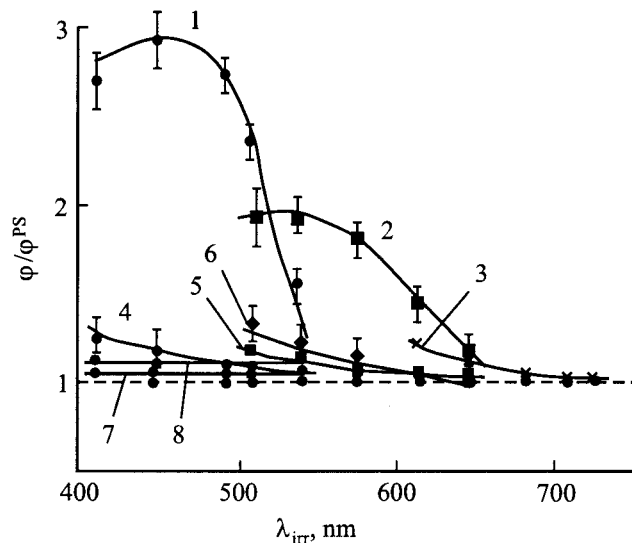


Рис. 4. Зависимость относительного квантового выхода фотолюминесценции пленок ПЭПК (1–3, 6–8) ПВК₁ (4, 5), содержащих 1 масс% красителей 1 (1, 4), 2 (2, 5), 3 (3), 6 (6), 5 (7), 7 (8), от длины волны возбуждения λ_{irr} . Регистрация люминесценции осуществлялась на длине волны, соответствующей максимуму поглощения красителя.

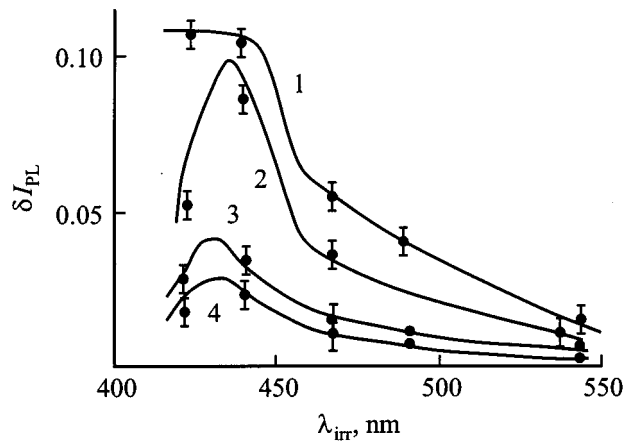


Рис. 5. Зависимости ΔI_{PL} от λ_{irr} в пленках ПЭПК (1), ПВК₁ (2), ПВК₂ (3), ПВК₄ (4), содержащих 1 масс% красителя 1, при регистрации на длине волны $\lambda = 575$ нм.

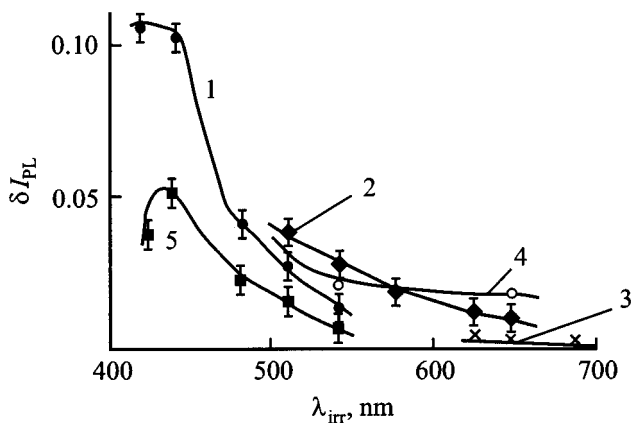


Рис. 6. Зависимости ΔI_{PL} от λ_{irr} в пленках ПЭПК, содержащих 1 масс% красителя 1 (1), 2 (2), 3 (3), 6 (4), 7 (5).

красителями 4 и 5. Отсюда можно предположить, что тушение ФЛ внешним электрическим полем, так же как в [10], связано с разделением носителей заряда фотогенерированных электронно-дырочных пар (ЭДП) и уменьшением вероятности их излучательной рекомбинации.

В образцах сэндвич-структур на основе пленок ПС, ПВБ, ПВС и ПЭ с исследуемыми красителями фотопроводимость не зарегистрирована. В аналогичных образцах ПЭПК и ПВК с красителями 1–3, 6–8 наблюдается фотопроводимость при их облучении светом в области поглощения красителей. Зависимость $j(E)$ линейна в координатах $\lg j = f(E^{1/2})$ и ее можно представить аналитическим выражением, часто используемым для описания процессов фотопроводимости в ПЭПК и ПВК [2,10], $j \propto \exp[-(W_{0ph} - \beta E^{1/2})/kT_{eff}]$, где W_{0ph} — энергия активации фотопроводимости; β — постоянная, близкая к постоянной Пула–Френкеля; $T_{eff}^{-1} = T^{-1} - T_0^{-1}$; T_0 — характеристическая температура, которая для ПЭПК обычно составляет (490 ± 15) К. Найденное в

эксперименте значение $\beta = (4.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$ эВ·(В/м) $^{-1/2}$ хорошо согласуется с известными литературными данными [2,11]. В образцах сэндвич-структур с красителем 3 значения j на 2 порядка меньше, чем в аналогичных образцах с полиметином 1, и на порядок меньше, чем в образцах с красителем 2. В образцах с красителями 4 и 5 фотопроводимость полимерных пленок не обнаружена.

На рис. 7 представлены кривые ТСЛ после облучения при температуре $T_{irr} = 5$ К образцов с пленками ПЭПК без добавок красителя и содержащими красители 1 и 7. Кривая 1 получена на образце, который более двух суток был выдержан в темноте при комнатной температуре. При этом наблюдается одна полоса ТСЛ с максимумом вблизи температуры $T_{max1} = 150$ К. Кривые 2–4 получены на образцах, которые перед охлаждением были облучены светом с λ_{irr} в течение 60 с при температуре $T_{irr} = 290$ К. Видно, что после облучения при комнатной температуре в ТСЛ пленок ПЭПК с красителем 7 (кривая 2) нет существенных отличий от кривой 1. Для пленок ПЭПК с красителем 1 после облучения при комнатной температуре появляется высокотемпературное плечо ТСЛ в интервале температур 200–300 К. Однако если этот образец облучить светом при температуре $T_{irr} = 290$ К, выключить свет и быстро его охладить до температуры $T = 5$ К (скорость охлаждения 5–10 К/с), а затем облучить образец светом для возбуждения ТСЛ, то на кривой ТСЛ появляется новая узкая полоса с максимумом при температуре $T_{max2} \approx T_{irr}$. Эта полоса возникает в интервале $250 < T_{irr} < 320$ К и зависит от T_{irr} . Интенсивность максимума ТСЛ при T_{max2} возрастает с понижением T_{irr} и достигает наибольшей

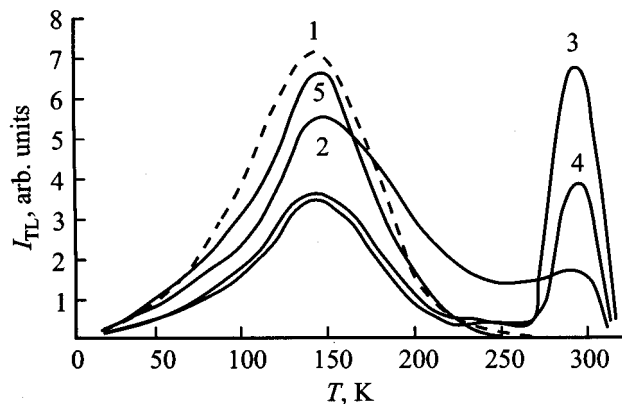


Рис. 7. Зависимости I_{TL} от температуры T в образце с пленкой ПЭПК, содержащей 1 масс% красителя 1: 1 — после облучения светом с $\lambda_{irr} = 365$ нм при $T_{irr} = 5$ К; 2 — после облучения светом с $\lambda_{irr} = 600$ нм при $T_{irr} = 290$ К и возбуждения ТСЛ тем же светом, но при 5 К; 3 — после облучения светом с $\lambda_{irr} = 546$ нм при $T_{irr} = 290$ К и возбуждении ТСЛ тем же светом, но при 5 К; 4 — после облучения светом с $\lambda_{irr} = 436$ нм при $T_{irr} = 290$ К и возбуждении ТСЛ тем же светом, но при 5 К; 5 — зависимость I_{TL} от T в образце с пленкой ПЭПК, содержащей 1 масс% красителя 7 после облучения светом с $\lambda_{irr} = 546$ нм при $T_{irr} = 290$ К и возбуждении ТСЛ тем же светом, но при 5 К.

величины для $T_{\text{ит}} = 250 \text{ К}$, а приблизительное равенство $T_{\text{max}2} \approx T_{\text{ит}}$ выполняется независимо от длины волны света и температуры возбуждения ТСЛ.

Особенность ТСЛ образцов ПЭПК с красителем 1 еще и в том, что в диапазоне температур 250–320 К интенсивность максимума ТСЛ вблизи температуры $T_{\text{ит}}$ зависит от $\lambda_{\text{ит}}$. Интенсивность максимума ТСЛ при $T_{\text{max}2}$ вначале увеличивается с уменьшением $\lambda_{\text{ит}}$, а затем уменьшается. Аналогичные особенности ТСЛ обнаружены в полимерных пленках на основе ПЭПК и ПВК с красителями 1а, 2, 3, 6 и 8. Однако при замене ПЭПК на ПВК интенсивность ТСЛ при $T_{\text{max}2}$ уменьшается и исчезает для образцов на основе ПВК₄. В АМП с красителями 4 и 5 при их облучении видимым светом интенсивность ТСЛ как вблизи $T_{\text{max}1}$, так и вблизи $T_{\text{max}2}$ на много порядков меньше и близка к уровню шумов регистрирующего фотоумножителя. Поэтому каких-либо особенностей люминесценции не удалось выявить.

Обычно ТСЛ в фотопроводящих полимерах связывают с излучательной рекомбинацией зарядов при аннигиляции фотогенерированных ЭДП. Считается, что заряды после фотогенерации захватываются на ловушки и освобождаются при повышении температуры. Методом фракционного нагрева при измерении I_{TL} в исследованных образцах с АМП на основе ПЭПК была определена энергия активации термического высвобождения носителей из ловушек (W_{TL}) для всего исследуемого диапазона температуры. Установлено, что независимо от предварительного облучения при больших температурах величина W_{TL} линейно зависит от T и эта ее зависимость не изменяется вблизи температуры $T_{\text{ит}}$. Вблизи $T_{\text{ит}} = 250 \text{ К}$ $W_{\text{TL}} = (0.82 \mp 0.01) \text{ эВ}$, и это значение близко к значению энергии активации β -релаксации ПЭПК, измеренной ранее независимым методом [12].

4. Обсуждение экспериментальных результатов

Обобщим результаты экспериментальных исследований.

1. В видимой области спектра фотопроводимостью обладают пленки ПЭПК и ПВК, допированные красителями 1–3, 6–8. При удлинении полиметиновой цепи в ряду красителей 1–3 эффект фотопроводимости уменьшается. Фотопроводимость не обнаружена в пленках с анионными красителями 4 и 5. Фотопроводимость полимерных пленок ПС, ПВБ, ПВС и ПЭ, допированных исследуемыми красителями, не обнаружена.

2. Для катионных красителей интенсивность ФЛ выше в пленках ПЭПК по сравнению с таковой в ПВК и ПС, ПВБ, ПВС, ПЭ, а эффект усиления ФЛ возрастает с уменьшением $\lambda_{\text{ит}}$ (для красителей 1, 1а с уменьшением $\lambda_{\text{ит}}$ эффект вначале возрастает до максимума и затем уменьшается), но уменьшается при удлинении полиметиновой цепи красителя.

3. Для анионных красителей 4, 5 и нейтрального мероцианина 7 не обнаружен эффект усиления интенсивности ФЛ в полимерной матрице ПЭПК по сравнению с ПВК и ПС, ПВБ, ПВС, ПЭ.

4. Для катионных красителей 1–3, 8 в фотопроводящих полимерах даже при комнатных температурах кроме изотермической рекомбинационной люминесценции наблюдается рекомбинационная люминесценция зарядов, попавших после фотогенерации на ловушки и термически освободившихся из них. Интенсивность этой рекомбинационной люминесценции увеличивается при уменьшении $\lambda_{\text{ит}}$ (для красителей 1, 1а с уменьшением $\lambda_{\text{ит}}$ эффект вначале возрастает до максимума и затем уменьшается), но уменьшается при удлинении полиметиновой цепи красителя и при переходе от полимерной матрицы ПЭПК к ПВК.

5. Интенсивность рекомбинационной люминесценции при комнатных температурах уменьшается при переходе от катионных красителей 1–3, 8 к нейтральному 7 и исчезает при переходе к анионным цианинам 4, 5 и при замене фотопроводящей полимерной матрицы ПЭПК и ПВК на ПС, ПВБ, ПВС, ПЭ.

Мы предполагаем, что в исследуемых полимерных пленках люминесценция красителей складывается из собственно флуоресценции и рекомбинационной люминесценции фотогенерированных ЭДП. Это подтверждается сравнением зависимости величины ϕ и изменения интенсивности ФЛ в электрическом поле от $\lambda_{\text{ит}}$ (рис. 3 и 5) для фотопроводящих и нефотопроводящих полимеров. Такое сравнение позволяет сделать предположение о корреляции эффектов усиления интенсивности ФЛ, фотопроводимости и увеличения тушащего действия электрического поля на ФЛ. При замене полимерных матриц ПС, ПВБ, ПВС, ПЭ на ПВК и ПЭПК появляется возможность фотогенерации ЭДП из возбужденных состояний молекул красителей. У всех исследуемых красителей, независимо от знака заряда их ионов, верхняя заполненная молекулярная орбиталь (НОМО) занята двумя электронами. При возбуждении они распариваются, вследствие перехода одного из них на нижнюю свободную молекулярную орбиталь (LUMO). Наличие неспаренных электронов резко повышает реакционную способность иона красителя в состоянии S_1 . Поэтому молекула возбужденного красителя может захватить фотогенерированный электрон из молекул ПЭПК и ПВК с образованием ЭДП. Принимая во внимание электростатические силы взаимодействия между зарядом иона и свободным электроном, можно ожидать, что в ряду катионный \rightarrow нейтральный \rightarrow анионный красители вероятность захвата электрона будет резко уменьшаться. Она должна уменьшаться еще и потому, что образование нейтрального радикала, анион-радикала и дианион-радикала соответственно в названном ряду красителей связано с увеличением затрат энергии на разделение зарядов в этой последовательности. Поэтому анионные красители оказались не способными акцептировать валентный электрон из ПЭПК и ПВК, вследствие чего

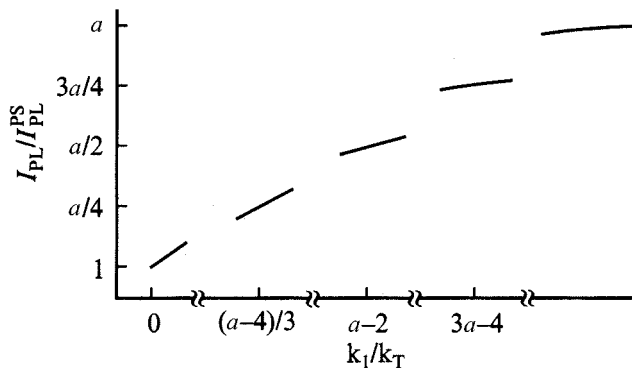


Рис. 9. Зависимость I_{PL}/I_{PL}^{PS} от k_1/k_T , рассчитанная по формуле (6).

ЭДП и $k_1 = k_3 = 0$:

$$I_{PL}/I_{PL}^{PS} = a [1 + k_2/(k_S + k_{SU})], \quad (6)$$

где $a = 1 + k_2/(1 + k_1/k_T)$. Из (6) следует, что усиление ФЛ должно наблюдаться при увеличении k_1/k_T . Действительно, этот вывод подтверждается зависимостью I_{PL}/I_{PL}^{PS} от k_1/k_T , представленной на рис. 9. Проведенный анализ кинетической модели указывает на то, что обнаруженный нами эффект усиления ФЛ при замене нефотопроводящих полимеров на фотопроводящие обусловлен в основном способностью красителей к фотогенерации ЭДП.

Отличие полимерной матрицы ПЭПК от ПВК заключается еще и в том, что именно в ней наблюдается наибольший эффект усиления ФЛ катионных красителей, а также наличие высокотемпературной рекомбинационной люминесценции носителей зарядов, образовавшихся в результате фотогенерации из указанных красителей, причем как первый, так и второй эффекты одинаково возрастают с уменьшением λ_{irr} . Мы предполагаем, что эти особенности связаны с молекулярной подвижностью карбазолильных колец ПЭПК и с наличием в ПЭПК преддимерных электронных состояний (ловушек), способных к захвату фотогенерированных дырок. Рекомбинация таких дырок, термически освободившихся из ловушек, при аннигиляции ЭДП носит излучательный характер. Далее мы предлагаем для рассмотрения наши представления о природе ловушек.

4.1. Образование ловушек

Пленки АМП на основе ПЭПК и ПВК характеризуются широким энергетическим спектром локализованных состояний для неравновесных дырок. Максимум ТСЛ вблизи температуры $T = 150$ К (рис. 7) наблюдается как в допированных пленках, так и в пленках без специально введенных добавок. Однако новый узкий максимум ТСЛ вблизи температуры $T = T_{irr}$ характерен для низкомолекулярных пленок ПЭПК и исчезает с увеличением молекулярной массы полимера в ряду ПВК₁, ПВК₂,

ПВК₃, ПВК₄. Так как соседние карбазолильные кольца в одной полимерной цепи расположены компланарно друг к другу и развернуты под углом 180° по отношению к цепи [8,11], следует ожидать, что в образовании новых ловушек для дырок участвуют соседние карбазолильные кольца из разных цепей (сегментов). В ПЭПК карбазолильные кольца расположены на большем удалении от цепи, длина цепи меньше, сегментарная подвижность больше [8]. Поэтому именно в ПЭПК с большей вероятностью образуются преддимерные состояния, крайним случаем которых является „сэндвич“ из карбазолильных колец.

Возникновение ловушек в ПЭПК связано не только с природой полимера и окрашенного катиона красителя, но и его аниона. С этим согласуется обнаруженная в настоящей работе зависимость степени усиления ФЛ от природы An^- , например у красителей 1 и 1а. Такие ловушки появляются в процессе фотогенерации носителей заряда, существуют только в заполненном состоянии и образуются в результате доворота карбазолильных колец ПЭПК, входящих в состав преддимерных состояний вблизи An^- , при фотогенерации на эти карбазолильные кольца дырки из центра фотогенерации. Образование этой ловушки, захват носителя заряда на ловушку, разрушение ловушки и освобождение носителя заряда происходят при одной и той же температуре, а энергия активации этих процессов близка к энергии активации β -релаксации ПЭПК. Фотогенерированные дырки могут попасть в преддимерные состояния, расположенные вблизи An^- , и в электростатическом поле An^- могут способствовать переходу преддимерных состояний в димерные посредством доворота карбазолильных колец (β -релаксация). Таким образом, появляется заполненная димерная ловушка для дырок, а дефицит энергии для ее образования из преддимерного состояния при данной температуре восполняется поляризацией среды локализованной дыркой и электростатическим взаимодействием этой дырки с An^- . В процессе рекомбинации или диссоциации дырка покидает ловушку, но при этом происходит распад димера посредством разворота карбазолильных колец из-за β -релаксации и из димерного вновь образуется преддимерное, но уже пустое состояние.

Важно отметить, что, хотя энергетический спектр возможных преддимерных состояний может быть достаточно широким из-за наличия широкого аксамбля конфигураций карбазолильных колец в аморфных пленках ПЭПК, для фиксированной температуры образуются и остаются стабильными только те состояния, для которых энергия тепловых колебаний после установления теплового равновесия еще не достаточна для разрушения этого состояния, а состояния с меньшей энергией оказываются уже термически разрушенными. Это означает, что распределение преддимерных состояний по энергиям (W) ловушек, созданных после предоблучения, соответствует распределению Больцмана. Тогда функцию распределения сформированных ловушек можно

представить в виде

$$F(W) = 1 - \exp(-W/k_B T_{\text{ит}}), \quad (7)$$

а плотность вероятности в виде

$$f(W) = dF(W)/dW = \exp(-W/k_B T_{\text{ит}})/k_B T_{\text{ит}}. \quad (8)$$

В процессе образования преддимерных состояний после поглощения кванта света с энергией $h\nu$ тепловое равновесие устанавливается не сразу, так как, если $h\nu$ больше энергии 0-0-перехода ($h\nu_{0-0}$), от центра фотогенерации будет направлен поток тепловой энергии $U = h\nu - h\nu_{0-0}$. Этот поток тепловой энергии может способствовать созданию преддимерных состояний с энергией $W > W(k_B T_{\text{ит}})$, что приведет к увеличению концентрации (Q) созданных ловушек даже после перехода к тепловому равновесию. С другой стороны, если величина U превысит максимальное значение энергии (W_m) из разрешенного спектра ловушек, то при образовании ловушки из-за избытка тепловой энергии может начаться процесс термоактивированного выхода дырки из ловушки, энергия активации которого W_{TL} . Наконец, если $U > W_m + W_{\text{TL}}$, то сразу после попадания заряда в преддимерное состояние заряд из него уйдет, а ловушка будет опустошена и разрушена. Здесь же отметим, что такой механизм образования ловушек маловероятен при низких температурах, так как для их образования необходимо участие тепловых колебаний не только отдельных карбазолильных колец, но и сегментов как целого.

Из изложенного следует, что зависимость концентрации Q преддимерных состояний, созданных в результате предоблучения, от $T_{\text{ит}}$ и $\lambda_{\text{ит}}$ можно представить в виде

$$Q = Q_0 \left\{ \int_0^{U - \text{sgn}(E[U/W_m])(U - W_m)} f(W) dW - \int_0^{(U - W_{\text{TL}})E[U/W_{\text{TL}}]} f(W) dW \right\}, \quad (9)$$

где Q_0 — концентрация всех возможных преддимерных состояний, $E[U/W_m]$ и $E[U/W_{\text{TL}}]$ — целое от соответствующих отношений энергий. Учет этого обстоятельства приводит к тому, что с ростом $h\nu$ величина Q возрастает, но если U превысит сумму энергий выхода носителя заряда из ловушки и ее разрушения, то дальнейшее увеличение $h\nu$ будет сопровождаться уменьшением Q . Последнее и наблюдается для пленок ПЭПК с красителем 1 (рис. 7), где с уменьшением $\lambda_{\text{ит}}$ интенсивность ТСЛ вначале увеличивается, а затем уменьшается.

4.2. Заполнение и освобождение ловушек

Рассмотрим особенности заполнения созданных преддимерных состояний и освобождения заряда из них с помощью системы кинетических уравнений, подобной

(1)–(4), но дополненной еще одним уравнением:

$$dN_1/dt = P + k_{-2}N_3 + k_{-1}n_1 - (k_S + k_{SU} + k_2 + k_1)N_1, \quad (10)$$

$$dN_3/dt = k_2N_1 + k_{-3}n_3 - (k_T + k_{-2} + k_3)N_3, \quad (11)$$

$$dn_1/dt = k_1N_1 + k_{ST}n_3 - (k_\eta + k_{-1} + 3k_{ST})n_1 - k_q(1 - q/Q)n_1 + k_{-q}q/4, \quad (12)$$

$$dn_3/dt = k_3N_3 + 3k_{ST}n_1 - (k_\eta + k_{-3} + k_{ST})n_3 - k_q(1 - q/Q)n_3 + 3k_{-q}q/4, \quad (13)$$

$$dq/dt = k_q(1 - q/Q)(n_1 + n_3) - k_{-q}q, \quad (14)$$

где q — концентрация заполненных преддимерных состояний в момент времени t , k_q — константа скорости формирования заполненной ловушки, k_{-q} — константа скорости освобождения заряда из ловушки. Здесь мы сразу учли то обстоятельство, что $k_{ST} \gg k_{-q}$ и ЭДП, заряды которых захвачены на ловушки, до момента выхода зарядов из ловушек равномерно распределены по 4 возможным спиновым состояниям [15].

При полном заполнении ловушек $q = Q$ и система (10)–(14) подобна (1)–(4). Однако влияние ловушек сказывается на переходных процессах люминесценции и фотопроводимости, особенно для разных температур и $\lambda_{\text{ит}}$. Последнее определяется тем, что, предполагая активационный механизм заполнения, разрушения и выхода носителя заряда из ловушек, необходимо учитывать зависимость от T и $\lambda_{\text{ит}}$ не только для Q , но и для констант скоростей k_q, k_{-q} . Для иллюстрации приведем пример численного моделирования зависимости I_{TL} от t, T и $\lambda_{\text{ит}}$ в пленках ПЭПК с красителем 1.

Для случая заполнения ловушек при низких температурах, когда $k_{-q} \ll k_q, k_{ST}, k_S, k_{SU}, k_2, k_{-2}, k_3, k_{-3}, k_1$ при $dN_1/dt = dN_3/dt = dn_1/dt = dn_3/dt = dq/dt = 0$, из (10)–(14) получим, что от момента начала облучения светом концентрация носителей заряда на ловушках изменяется по закону

$$q = Q[1 - \exp(-k_q t)], \quad (15)$$

а после полного заполнения ловушек и выключения света

$$q = Q \exp[-k_{q0} \exp(-W_{\text{TL}}/k_B T)t], \quad (16)$$

где параметр k_{-q0} выбирали из условия эксперимента, когда для скорости нагрева $dT/dt = 0.1$ К/с вся кривая спектра ТСЛ укладывается в диапазоне $T_{\text{ит}} = (250 \pm 7)$ К (рис. 7). Параметр k_q также был параметром моделирования, и его оценивали исходя из того, что в описанных выше экспериментах по измерению ТСЛ результаты измерений не зависят от дозы облучения образцов при $T_{\text{ит}} = 5$ К для продолжительности облучения $t > 60$ с.

Для расчетов зависимостей I_{TL} от t, T использовали соотношение

$$I_{\text{TL}} \propto dN_1/dt \propto dq(t)/dt. \quad (17)$$

Значение $U = h\nu - h\nu_{0-0}$ определяли как разность энергии $h\nu$ кванта света облучения образца и энергии $h\nu_{0-0}$

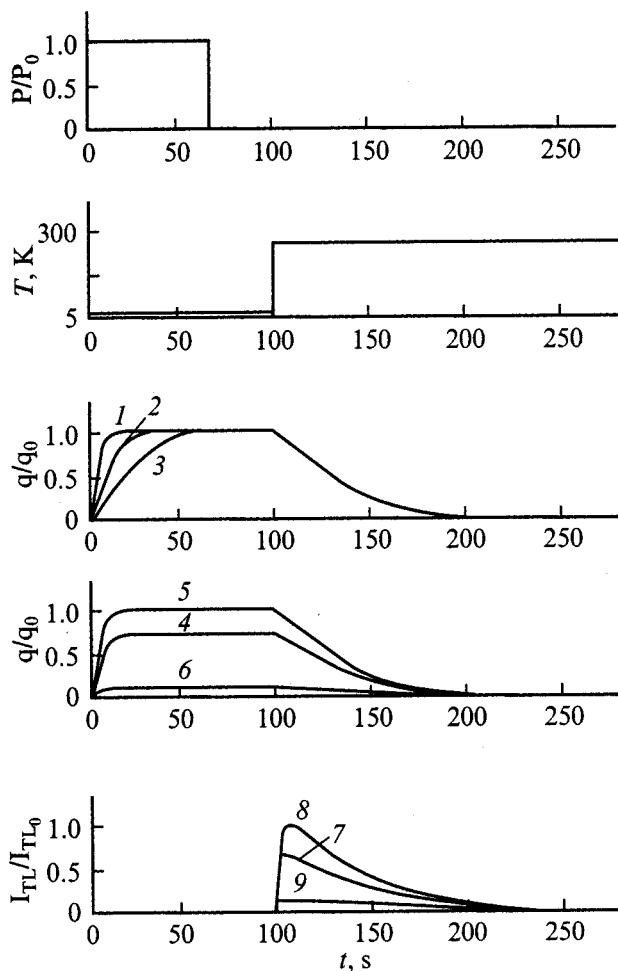


Рис. 10. Зависимости q от t и T для $P = P_0$ (1), $P = P_0/2$ (2), $P = P_0/4$ (3); зависимости q от t и T для $P = P_0$, $\lambda_{ит} = 600$ нм (4), 546 нм (5), 436 нм (6); I_{TL} от t и T для $P = P_0$, $\lambda_{ит} = 600$ нм (7), 546 нм (8), 436 нм (9). q_0 и I_{TL0} — соответственно значения q и I_{TL} для $P = P_0$, $\lambda_{ит} = 546$ нм.

кванта света, соответствующей энергии 0–0-перехода красителя и рассчитанной из положения точки пересечения зависимостей κ/κ_{max} и I_{PL}/I_{PLmax} на рис. 2. Значение Q оценивали по соотношению (9), приняв $T_{ит} = 250$ К, $W_{TL} = 0.82$ эВ, $W_m = 0.21$ эВ. Величина W_m выбрана исходя из того, что при $\lambda_{ит} = 546$ нм наблюдается максимальный эффект ТСЛ вблизи температуры $T_{ит}$ и можно считать, что при этом $U = W_m$.

На рис. 10 представлены результаты расчета зависимостей q от P (кривые 1–3), q от $\lambda_{ит}$ (кривые 4–6) и I_{TL} от t , T (кривые 7–9). Видно, что увеличение дозы облучения P уменьшает время заполнения ловушек, а стационарная концентрация накопленных на ловушках зарядов определяется длиной волны предоблучения. Узкий максимум ТСЛ находится вблизи температуры $T_{ит} = 250$ К, а изменение амплитуды этого максимума при изменении $\lambda_{ит}$ коррелирует с подобными зависимостями на рис. 7.

5. Заключение

В работе обнаружено, что при замене нефотопроводящих полимеров ПС, ПВБ, ПВС и ПЭ на фотопроводящие ПВК и ПЭПК возрастает интенсивность и относительный квантовый выход ФЛ введенных в них катионных 1–3, 8 катион-анионного 6 (в полосе катиона) красителей. Этот эффект отсутствует для анионных 4, 5 и нейтрального 7 красителей. ФЛ усиливается при уменьшении длины волны возбуждения. При ее уменьшении увеличивается также тушащее действие внешнего электрического поля в пленках ПВК и ПЭПК. Электрическое поле не влияет на ФЛ пленок ПС, ПВБ, ПВС, ПЭ с этими красителями и ПЭПК, ПВК с анионными красителями 4, 5. Интенсивность рекомбинационной люминесценции ПЭПК, ПВК при комнатных температурах уменьшается при переходе от катионных красителей 1–3, 8 к нейтральному 7 и исчезает у анионных цианинов 4, 5, а также при замене фотопроводящих полимеров нефотопроводящими. При удлинении полиметиновой цепи в ряду красителей 1–3 эффект фотопроводимости уменьшается, что обусловлено уменьшением разности энергии НОМО центров фотогенерации дырок (молекул красителя) и карбазолильных колец. При замене катионных красителей на анионные 4, 5 фотопроводимость в области поглощения красителя отсутствует из-за значительного потенциального барьера для перехода дырки из возбужденной молекулы анионного красителя на карбазолильные кольца. Усиление ФЛ катионных красителей уменьшается при замене полимерной матрицы в ряду ПЭПК, ПВК₁, ПВК₂, ПВК₃, ПВК₄, что связано с увеличением молекулярной массы полимера. Усиление ФЛ катионных красителей в фотопроводящих полимерах происходит за счет вклада рекомбинационной люминесценции зарядов при аннигиляции ЭДП. Наибольшее усиление ФЛ этих красителей в ПЭПК по сравнению с ПВК связано с большей способностью в ПЭПК образовывать преддимерные состояния вследствие большей подвижности их хромофорных групп, чем у ПВК. Такие состояния вблизи анионов красителя являются эффективными ловушками для неравновесных дырок. Рекомбинация дырок, освобожденных из этих ловушек, носит излучательный характер. Предложена модель формирования и распада ловушек, заполнения неравновесными зарядами и выхода зарядов из ловушек.

Список литературы

- [1] А.А. Ищенко. *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей* (Киев, Наук. думка, 1994).
- [2] Н.Г. Кувшинский, Н.А. Давиденко, В.М. Комко. *Физика аморфных молекулярных полупроводников* (Киев, Лыбидь, 1994).
- [3] K.Y. Law. *Chem. Rev.*, **93** (1), 449 (1993).

- [4] P.M. Borsenberger, D.S. Weiss. *Organic Photoreceptors for Imaging Systems* (Marcel Dekker, N.Y.–Basel–Hong Kong, 1993).
- [5] Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко. ФТТ, **40** (4), 629 (1998).
- [6] Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко. Докл. НАН Украины, **9**, 84 (1998).
- [7] Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, А.К. Кадашук. ФТТ, **41** (2), 203 (1999).
- [8] В.Д. Филимонов, Е.Е. Сироткина. *Химия мономеров на основе карбазола* (Новосибирск, Наука, 1995).
- [9] Ю.С. Липатов, А.Е. Нестеров, Т.М. Гриценко, Р.А. Веселовский. *Справочник по химии полимеров* (Киев, Наукдумка, 1971).
- [10] N.A. Davidenko, A.A. Ishchenko. Chem. Phys., **247**, 237 (1999).
- [11] M. Pope, C.E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals* (Oxford, Clarendon Press, 1982).
- [12] J.M. Pochan, D.F. Hinman, R. Nash. J. Appl. Phys., **46** (10), 4115 (1975).
- [13] N.A. Davidenko, N.G. Kuvshinsky. J. Inf. Rec. Mat., **21**, 185 (1993).
- [14] С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. *Молекулярная спектроскопия триплетного состояния* (М., Мир, 1972).
- [15] А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов. *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях* (Новосибирск, Наука, 1978).

Редактор Л.В. Шаронова

Peculiarities of photoluminescence and recombination luminescence of amorphous molecular semiconductors doped with organic dyes

N.A. Davidenko, S.L. Studzinskii, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko*, Yu.A. Skryshevskii, A.J. Al-Kadhimi*

Taras Shevchenko National Kiev University,
01033 Kiev, Ukraine

* Institute of Organic Chemistry,
National Academy of Sciences of Ukraine,
02094 Kiev, Ukraine