

Перенос энергии электронного возбуждения в поли-N-эпоксипропил-3,6-дибромкарбазоле

© Ю.А. Скрышевский

Институт физики НАН Украины,
Киев, Украина

E-mail: skrysh@iop.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 8 июля 2009 г.)

В интервале $T = 5-295$ К изучены механизмы переноса энергии электронного возбуждения в пленках DBrPEPC с примесями пирена, рубрена и $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$. Установлено, что механизмы переноса зависят от относительного расположения уровней S_1 и T_1 основы и примеси: если уровень S_1 примеси расположен между уровнями S_1 и T_1 основы, а уровень T_1 ниже, чем у основы (молекулы пирена), то происходит только триплет-триплетный перенос; если же уровень S_1 примеси находится ниже уровня T_1 основы (молекулы рубрена и $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$), то наблюдается не только триплет-триплетный, но и триплет-синглетный перенос. Сделано предположение, что запрещенный по спину триплет-синглетный перенос энергии разрешен благодаря сильной спин-орбитальной связи, индуцированной двумя тяжелыми атомами брома в хромофорах полимера, и при низких температурах осуществляется через дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие, а при температурах вблизи комнатной — путем электронного обменного взаимодействия.

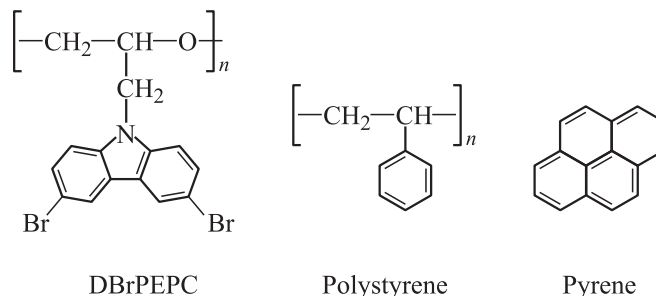
1. Введение

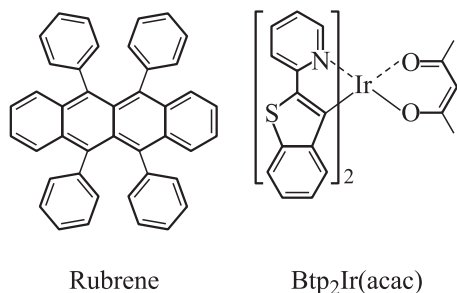
В органических электролюминесцентных диодах активные излучающие слои изготавливают из органических соединений низкого молекулярного веса или из полимеров. Слои низкомолекулярных соединений наносятся вакуумным напылением [1]. Принципиальный интерес к растворимым пленкообразующим полимерам связан с возможностью нанесения слоев непосредственно из растворов — путем полива, а также высокотехнологическими методами струйной [2] и трафаретной [3] печати. Это значительно снижает стоимость изделий, особенно при изготовлении плоских панелей большой площади.

Для практических целей значительный интерес представляют полимерные светодиоды „белого света“ (в частности, для подсветки жидкокристаллических дисплеев и как источники освещения). Однако создание таких устройств представляет собой сложную задачу, поскольку полимеры, излучающие „белый свет“, до сих пор не синтезированы. Для того чтобы светодиод имел только один активный излучающий слой, предлагалось использовать примесные полимеры. В этих устройствах „белый свет“ получался при смешивании спектров излучения основы и примесей или только примесей, которые либо флуоресцировали [4,5], либо фосфоресцировали [6,7].

В соответствии с данными спиновой статистики [8,9] при рекомбинации инжектированных из электродов носителей заряда образуется в 3 раза больше триплетных экситонов, чем синглетных. Однако при комнатной температуре триплетные экситоны, как правило, гибнут безызлучательно. Для того чтобы преобразовать триплетные экситоны в кванты света, предлагалось в качестве примесей использовать комплексы тяжелых металлов, например октаэтилпорфирин платины [8,9]

и хелаты иридия [6,7,10]. Вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия, которое смешивает синглетное и триплетное состояния, в этих молекулах значительно увеличивается вероятность запрещенных по спину интеркомбинационных переходов, и квантовый выход фосфоресценции (Ph) твердых растворов указанных соединений составляет 0.50–0.97 при комнатной температуре [8,11]. Кроме того, в качестве основы активного излучающего слоя светодиода предлагалось [12] использовать соединения, при возбуждении которых с высокой вероятностью происходила интеркомбинационная конверсия $S_1 \rightsquigarrow T_1$ (из первого возбужденного синглетного состояния S_1 в триплетное T_1) с последующим переносом энергии на фосфоресцирующую примесь. Поэтому представляет интерес изучить процессы переноса энергии электронного возбуждения в таких соединениях. С этой целью в настоящей работе в интервале температур $T = 5-295$ К исследованы спектры люминесценции пленок поли-N-эпоксипропил-3,6-дибромкарбазола (DBrPEPC) с примесями пирена, рубрена и бис[2-(2'-бензотиенил)-пиридинато-N,C^{3'}] (ацетилацетоната) иридия (III), т.е. bis[2-(2'-benzothienyl)-pyridinato-N,C^{3'}](acetylacetonate) iridium (III) ($\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$), а также полистирола с примесью пирена. Структурные формулы соединений имеют следующий вид:





2. Методика эксперимента

Препараты пирена и рубрена получены от Acros Organics (Бельгия), а Btp₂Ir(acac) — от American Dye Source Inc. (США). Полимеры и примеси растворялись отдельно в тетрагидрофуране (концентрация полимера в растворе $C = 5\text{--}10\text{ wt.}\%$), смешивались и выдерживались несколько часов при комнатной температуре. Пленки толщиной $l \approx 5\text{--}10\ \mu\text{m}$ наносились путем полива растворов на подложки из плавленого кварца и высушивались при комнатной температуре. Спектры поглощения ($T = 295\ \text{K}$) измерялись на спектрально-вычислительном комплексе KSVU-23, а люминесценции ($T = 5\text{--}295\ \text{K}$) — на спектрометре SDL-1. Спектры люминесценции возбуждались излучением ртутной лампы высокого давления ДРШ-250-3 через фильтр, составленный из стандартных стекол для выделения группы линий в области длин волн $\lambda_{\text{exc}} = 313$ или $436\ \text{nm}$. Интенсивность возбуждения не превышала $1\ \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, чтобы предотвратить процессы фотодегradации образцов при высоких температурах. Для температурных измерений использовался жидкостно-проточный гелиевый криостат с системой автоматической регулировки и стабилизации температуры, который был разработан и изготовлен в Институте физики НАН Украины. Перед измерениями образцы выдерживались 20–30 min в криостате в парах гелия при комнатной температуре. За это время абсорбированный кислород, который сильно тушит флуоресценцию (F1) и Ph органических молекул [13,14], вытеснялся гелием [15].

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры поглощения пленки DBrPEPC, а также растворов пирена, рубрена и Btp₂Ir(acac) в тетрагидрофуране, измеренные при $T = 295\ \text{K}$. Спектр DBrPEPC (кривая 1 на рис. 1) начинается полосой с максимумом при $\lambda_{\text{max}} \approx 350\ \text{nm}$ (оптическая плотность при $l \approx 4\ \mu\text{m}$ составляет $D_{\text{max}} \approx 2.6$), которая совпадает с длинноволновой полосой поглощения поли-N-винилкарбазола и его бромированных аналогов [13]. Поэтому длинноволновая полоса поглощения DBrPEPC, как и в поли-N-винилкарбазоле, связана с (0,0)-переходом $S_1 \leftarrow S_0$ (из основного состояния S_0 в возбужденное S_1). Спектр раствора пирена и

рубрена (кривые 2 и 3 на рис. 1) содержит длинноволновую полосу, которая принадлежит (0,0)-переходу $S_1 \leftarrow S_0$ [16], с $\lambda_{\text{max}} \approx 372$ и $530\ \text{nm}$ соответственно (экстинкция в максимуме $\epsilon_{\text{max}} \approx 0.12 \cdot 10^3$ и $9.5 \cdot 10^3\ \text{M} \cdot \text{cm}^{-1}$). В отличие от случая DBrPEPC, пирена и рубрена слабая длинноволновая полоса поглощения раствора Btp₂Ir(acac) (кривая 4 на рис. 1) с $\lambda_{\text{max}} \approx 600\ \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} \approx 0.09 \cdot 10^3\ \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) была отнесена [11] к переходам $T_1 \leftarrow S_0$. В свою очередь полоса $S_1 \leftarrow S_0$ в этой молекуле имеет $\lambda_{\text{max}} \approx 485\ \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} \approx 7.0 \cdot 10^3\ \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). На длине волны $313\ \text{nm}$ для растворов пирена, рубрена и Btp₂Ir(acac) в тетрагидрофуране $\epsilon \approx 1.1 \cdot 10^4$, $2.5 \cdot 10^4$ и $2.2 \cdot 10^4\ \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ соответственно.

Спектры люминесценции ($T = 5\text{--}220\ \text{K}$) пленки DBrPEPC приведены на рис. 2. Вследствие сильной

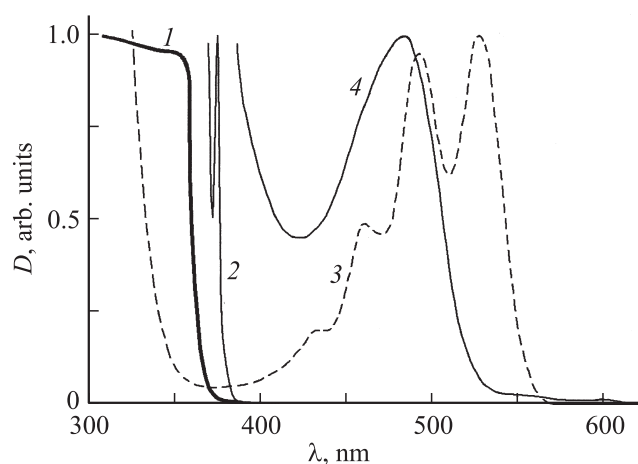


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения пленки DBrPEPC толщиной $4\ \mu\text{m}$ (1) и растворов пирена (2), рубрена (3) и Btp₂Ir(acac) (4) в тетрагидрофуране ($C = 5 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$) при $T = 295\ \text{K}$.

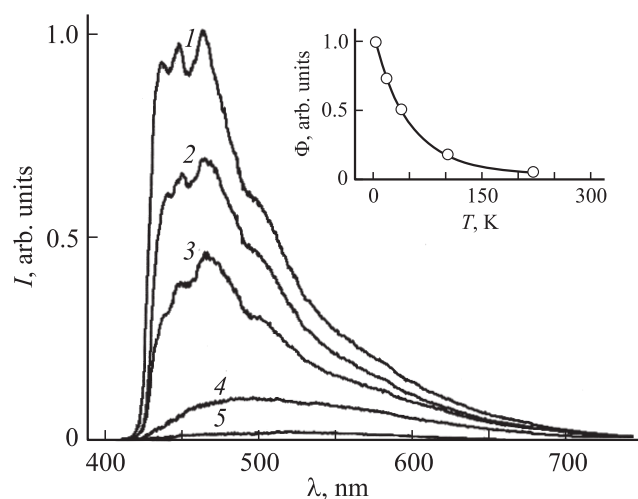


Рис. 2. Спектры Ph ($\lambda_{\text{exc}} = 313\ \text{nm}$) пленки DBrPEPC при $T = 5$ (1), 20 (2), 40 (3), 100 (4) и 220 K (5). На вставке — зависимость относительного квантового выхода Ph пленки DBrPEPC от температуры.

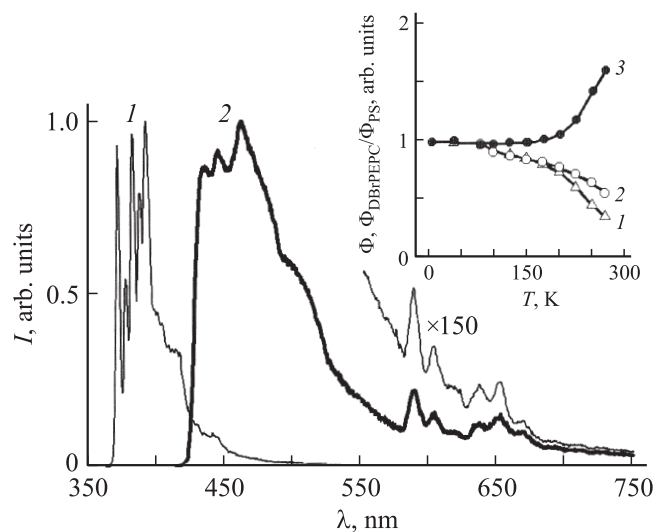


Рис. 3. Нормированные спектры люминесценции ($\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$, $T = 5 \text{ K}$) пленок полистирола (1) и DBrPEPC (2) с примесью пирена $C = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. На вставке — температурные зависимости относительного квантового выхода Ph пирена Φ_{PS} (1), Φ_{DBrPEPC} (2) и отношения $\Phi_{\text{DBrPEPC}}/\Phi_{\text{PS}}$ (3).

спин-орбитальной связи, индуцированной двумя тяжелыми атомами брома, после поглощения света дибромкарбазольной группой происходила быстрая интеркомбинационная конверсия $S_1 \rightsquigarrow T_1$, и полимер только фосфоресцировал [17]. При $T = 5\text{--}40 \text{ K}$ излучение состоит из структурного спектра с $\lambda_{\text{max}} \approx 436, 447$ и 465 nm и широкой полосы с $\lambda_{\text{max}} \approx 500 \text{ nm}$ (кривые 1–3 на рис. 2). Структурный спектр связан с высвечиванием дибромкарбазольных групп. В настоящей работе установлено, что интенсивность широкой полосы усиливается после облучения пленки ртутной лампой ДРШ-250-3 в области $\lambda = 313\text{--}365 \text{ nm}$ на воздухе при комнатной температуре подобно тому, как было установлено в [14] для поли-N-винилкарбазола. Поэтому данная полоса, как и в поли-N-винилкарбазоле, принадлежит продуктам окисления, которые всегда присутствуют в карбазолсодержащих полимерах [13]. Нагревание выше 5 K вызывало падение интенсивности Ph, а при $T > 40 \text{ K}$ структура спектра фосфоресценции исчезала (кривые 4 и 5 на рис. 2). В результате при нагревании в интервале $5\text{--}220 \text{ K}$ квантовый выход Ph пленки DBrPEPC падал в ~ 30 раз (вставка на рис. 2).

Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$) пленок полистирола и DBrPEPC с примесью пирена ($C = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$), измеренные при $T = 5 \text{ K}$, представлены на рис. 3. В полистироле молекула пирена флуоресцировала и фосфоресцировала. Спектры F1 и Ph начинаются узкими пиками с $\lambda_{\text{max}} = 372$ и 589 nm (кривая 1 на рис. 3), которые связаны с $(0,0)$ -переходами $S_1 \rightarrow S_0$ и $T_1 \rightarrow S_0$ соответственно [16]. В отличие от полистирола в DBrPEPC молекулы пирена не флуоресцировали, а только фосфоресцировали (кривая 2 на рис. 3). Темпера-

турные измерения показали, что квантовый выход F1 пирена в полистироле при повышении температуры от 5 до 270 K уменьшался на $\sim 10\%$. Вместе с тем квантовый выход Ph пирена в полистироле (Φ_{PS}) и в DBrPEPC (Φ_{DBrPEPC}) оставался постоянным только в интервале $T = 5\text{--}80 \text{ K}$, а при дальнейшем нагревании до 270 K уменьшался почти в 3 и 2 раза соответственно (кривые 1 и 2 на вставке к рис. 3). В результате отношение $\Phi_{\text{DBrPEPC}}/\Phi_{\text{PS}}$ оставалось постоянным в интервале $T = 5\text{--}150 \text{ K}$ и возросло в ~ 1.6 раза при повышении температуры до 270 K (кривая 3 на вставке к рис. 3).

Молекула рубрена только флуоресцирует, а $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ только фосфоресцирует. При комнатной температуре квантовый выход F1 составляет 0.95 в жидком растворе [18], а квантовый выход Ph — 0.50 в твердом растворе [11] соответственно. На рис. 4 при-

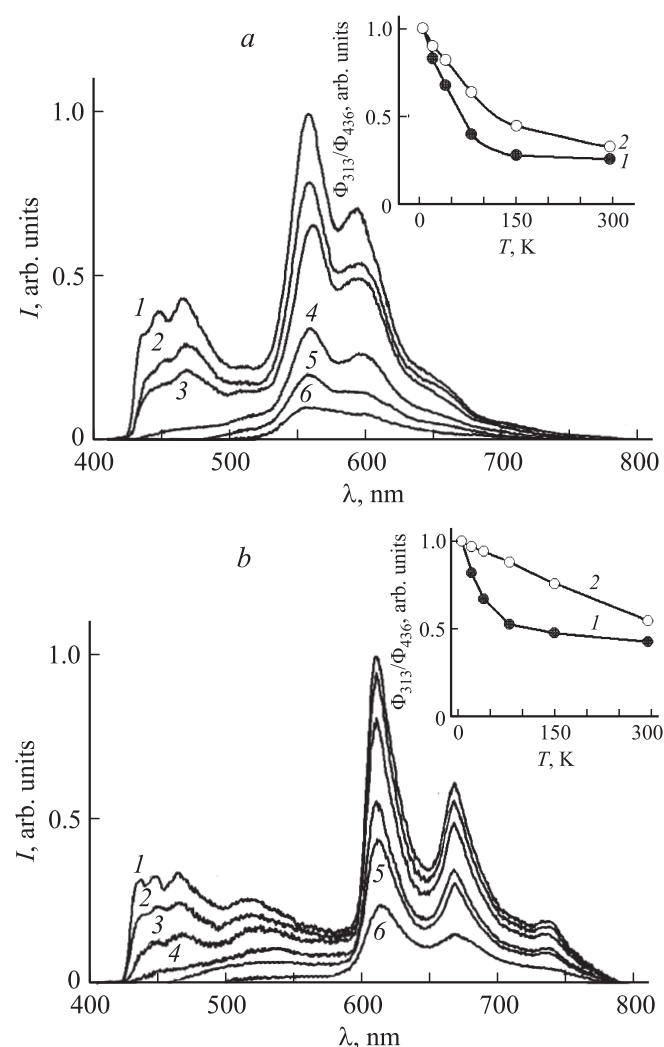


Рис. 4. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$) пленок DBrPEPC с примесями рубрена (a) и $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ (b) при $C = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ для $T = 5$ (1), 20 (2), 40 (3), 80 (4), 150 (5) и 295 K (6). На вставках — температурные зависимости отношения Φ_{313}/Φ_{436} для рубрена (a) и $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ (b) при $C = 3 \cdot 10^{-3}$ (1) и $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (2).

ведены спектры люминесценции ($\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$) пленок DBrPEPC с указанными примесями. Видно, что при $T = 5 \text{ K}$ и выбранной концентрации ($C = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) спектры представляют собой суперпозицию Ph основы и F1 молекул рубрена с максимумом при 560 nm (кривая I на рис. 4, *a*) либо Ph молекул Vtp₂Ir(асас) с максимумом при 610 nm (кривая I на рис. 4, *b*). Отметим, что пленка DBrPEPC с примесью Vtp₂Ir(асас) фосфоресцировала „белым светом“ [17]. При нагревании в интервале $T = 5\text{--}295 \text{ K}$ наблюдалось сильное уменьшение интенсивности примесных полос (кривые $I\text{--}6$ на рис. 4, *a, b*) и соответственно относительно квантового выхода люминесценции примеси Φ_{313} . Установлено, что при возбуждении светом 436 nm , который поглощался только примесью, квантовый выход люминесценции как рубрена, так и Vtp₂Ir(асас), внедренных в DBrPEPC (Φ_{436}), слабо зависел от температуры. Кривые $\Phi_{313}(T)/\Phi_{436}(T)$ для двух концентраций рубрена и Vtp₂Ir(асас) представлены на вставках к рис. 4, *a, b*. Видно, что при $C = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ повышение температуры от 5 до 295 K приводило к уменьшению $\Phi_{313}(T)/\Phi_{436}(T)$: для рубрена в 4 раза, а для Vtp₂Ir(асас) в 2.5 раза. Вместе с тем при увеличении концентрации до $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ указанный нагрев приводил к уменьшению $\Phi_{313}(T)/\Phi_{436}(T)$ в 3 и 2 раза для рубрена и Vtp₂Ir(асас) соответственно.

4. Обсуждение результатов

Поскольку при возбуждении примесных пленок DBrPEPC светом $\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$ в основном поглощал полимер ($\sim 80\%$ света поглощалось слоем $l = 1 \mu\text{m}$), люминесценция пирена, рубрена и Vtp₂Ir(асас) при концентрациях $3 \cdot 10^{-3}\text{--}3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ главным образом возбуждалась за счет безызлучательного переноса энергии.

Если расстояние между молекулами донора и акцептора в несколько раз превышает сумму их ван-дер-ваальсовых радиусов, то для дипольно-разрешенных переходов безызлучательный перенос энергии от донора к акцептору происходит в результате резонансного диполь-дипольного взаимодействия, т.е. по механизму Фёрстера [19,20]. При этом сохраняется спиновое состояние молекул и разрешен только синглет-синглетный перенос. Если молекулы донора и акцептора сближаются настолько, что их молекулярные орбитали частично перекрываются, то преобладает обменное электронное взаимодействие и перенос энергии описывается теорией Декстера [19,20]. В этом случае сохраняется суммарный спин системы и разрешены как синглет-синглетный, так и триплет-триплетный перенос энергии (на расстоянии до $\sim 1.0\text{--}1.5 \text{ nm}$). Триплет-синглетный перенос энергии по механизмам Ферстера или Декстера запрещен по спину, но становится возможным в случае, когда молекула донора характеризуется сильным спин-орбитальным взаимодействием [20–22].

На рис. 5 приведена схема расположения уровней S_1 , T_1 полимера DBrPEPC и примесных молекул пирена, рубрена, Vtp₂Ir(асас), построенная на основании приведенных на рис. 1–4 спектров поглощения и люминесценции (для рубрена энергия перехода $T_1 \rightsquigarrow S_0$ составляет $E \approx 1.14 \text{ eV}$ [23]).

Рассмотрим спектры люминесценции пирена в полистироле и DBrPEPC (рис. 3). В полистироле, который не поглощал свет с длиной волны 313 nm , состояние T_1 пирена заселялось в результате интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightsquigarrow T_1$, которая является основным механизмом безызлучательной диссипации состояния S_1 в простых ароматических молекулах, включая пирен [24]. Поскольку при нагревании в интервале $80\text{--}270 \text{ K}$ квантовый выход F1 пирена изменялся мало, а время затухания Ph уменьшалось [25], падение Φ_{PS} (см. кривую I на вставке к рис. 3) главным образом связано с увеличением вероятности безызлучательного перехода $T_1 \rightsquigarrow S_0$. В DBrPEPC уровень S_1 пирена находится между уровнями S_1 и T_1 основы, а уровень T_1 примеси расположен ниже, чем у основы (рис. 5, *a*). Отсутствие F1 пирена при возбуждении через DBrPEPC означает, что интеркомбинационная конверсия $S_1 \rightsquigarrow T_1$ в дибромкарбазольных группах происходила намного быстрее, чем синглет-синглетный перенос энергии на примесь, и Ph пирена возбуждалась в результате триплет-триплетного переноса энергии по механизму Декстера (процесс I на рис. 5, *a*). Кривая $\Phi_{\text{DBrPEPC}}(T)/\Phi_{\text{PS}}(T)$ описывает температурную зависимость относительного квантового выхода сенсibilизированной Ph пирена, исправленную на температурную зависимость квантового выхода Ph пирена при прямом возбуждении, т.е. характеризует влияние температуры на эффективность переноса энергии электронного возбуждения. Движение триплетных экситонов в энергетически неупорядоченных средах, таких как полимеры, имеет прыжковый характер и сопровождается релаксацией в низкоэнергетические состояния, а прыжок в состояние с более высокой энергией, чем исходное, требует энергии активации [26,27]. Поэтому при повышении температуры длина диффузионного смещения экситона увеличивалась, вероятность его встречи с акцепторной молекулой пирена повышалась и отношение $\Phi_{\text{DBrPEPC}}/\Phi_{\text{PS}}$ возрастало (рис. 3).

В отличие от пирена уровень S_1 рубрена находится ниже уровня T_1 DBrPEPC (рис. 5, *b*). Следовательно, F1 рубрена возбуждалась в результате триплет-синглетного переноса энергии. Этот процесс, протекающий с изменением мультиплетности, разрешен благодаря сильной спин-орбитальной связи, индуцированной двумя тяжелыми атомами брома в хромофорных группах полимера. Как и для рубрена, уровень S_1 Vtp₂Ir(асас) находится ниже уровня T_1 DBrPEPC (рис. 5, *c*). Из сопоставления данных, приведенных на рис. 4, *a, b*, и из рис. 2 видно, что при нагревании выше 5 K отношение $\Phi_{313}(T)/\Phi_{436}(T)$, которое описывает температурную зависимость эффективности переноса энергии, уменьшалось вместе с падением квантового выхода Ph основы. Полученный ре-

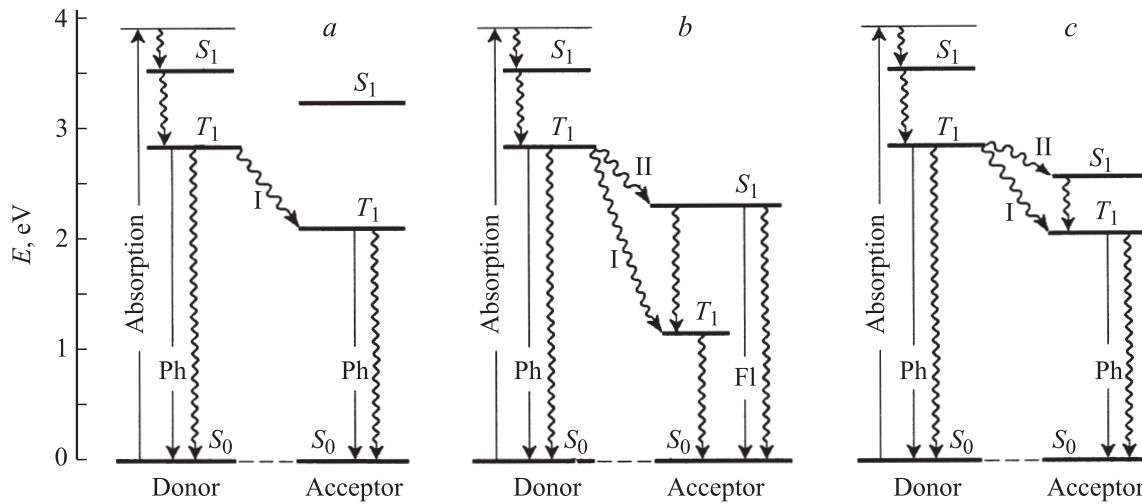


Рис. 5. Схема расположения электронных уровней S_1 и T_1 в пленках DBrPEPC (donor) с примесью (acceptor) пирена (а), рубрена (b) и $Vtp_2Ir(асас)$ (с). Показаны механизм заселения уровня T_1 основы при фотовозбуждении в полосе перехода $S_1 \leftarrow S_0$ и пути переноса энергии от основы к примеси. I — триплет-триплетный перенос, II — триплет-синглетный перенос.

зультат можно объяснить, предположив, что при низких температурах в DBrPEPC преобладает дальнедействующий триплет-синглетный перенос энергии к рубрену и $Vtp_2Ir(асас)$ по механизму Фёрстера (процесс II на рис. 5, b, c).

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 излучения донора в отсутствие акцептора τ_D

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

Критическим радиусом переноса называют такое расстояние между донором и акцептором, при котором вероятность переноса энергии составляет 50%. Значение R_0 задается выражением [9,19]

$$R_0^6 = \frac{0.5291\chi^2\Phi_D}{N_0n^4} \int F_D(\nu)\epsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}.$$

Здесь χ^2 — ориентационный множитель (2/3 для случайной ориентации донора и акцептора), N_0 — число Авогадро, Φ_D — квантовый выход излучения донора, n — показатель преломления основы, $F_D(\nu)$ — нормированный спектр излучения донора (т.е. $\int F_D(\nu)d\nu = 1$), $\epsilon_A(\nu)$ — молярный коэффициент экстинкции акцептора, ν — волновое число. Для пленки DBrPEPC $n = 1.80$, $\Phi_D(T = 5\text{ K}) \approx 0.15$ [17], и при $T = 5\text{ K}$ значения R_0 для рубрена и $Vtp_2Ir(асас)$, вычисленные по формуле (2), соответственно равны 2.4 и 2.3 nm. Если примесь распределена равномерно (что было доказано для $Vtp_2Ir(асас)$ [11]) и каждая ее молекула находится в сфере с радиусом R , то радиус сферы (в нанометрах) составляет

$$R = 10^7(3/4\pi N_0C)^{1/3} = 0.735/\sqrt[3]{C}. \quad (3)$$

В рассматриваемом приближении R_{DA} не превышает R . При концентрации акцепторной примеси рубрена или $Vtp_2Ir(асас)$ $3 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ радиус сферы $R \approx 5.1\text{ nm}$, т.е. $(R_0/R) < 1$. Однако расстояние между донором и акцептором может сократиться до R_0 в результате диффузии триплетного экситона. С переносом энергии на рубрен и $Vtp_2Ir(асас)$ конкурирует процесс захвата триплетных экситонов глубокими ловушками, такими как продукты окисления полимера или абсорбированный кислород, который полностью удаляется отжигом только при температурах выше комнатной [28]. Экситон, захваченный продуктами окисления полимера, локализуется, а захваченный кислородом тушится. При нагревании выше 5 K значение R_0 уменьшалось, поскольку падал квантовый выход Ph донора, и увеличивалось расстояние, которое экситон должен преодолеть диффузионным путем прежде, чем станет возможным прямой перенос энергии на рубрен и $Vtp_2Ir(асас)$ по механизму диполь-дипольного взаимодействия, а процесс захвата триплетных экситонов глубокими ловушками усиливался. В результате эффективность дальнедействующего триплет-синглетного переноса энергии по механизму Фёрстера снижалась и отношение $\Phi_{313}(T)/\Phi_{436}(T)$ уменьшалось (см. вставки на рис. 4, a, b).

Для рубрена и $Vtp_2Ir(асас)$ в DBrPEPC при $T = 100\text{ K}$ значение $R_0 \approx 1.6\text{ nm}$ и сокращается до $\sim 1.2\text{ nm}$ при $T = 220\text{ K}$. При таких расстояниях между донором и акцептором становится возможным перенос энергии за счет короткодействующего электронного обменного взаимодействия [19,20,22], и этот механизм должен преобладать при температурах вблизи комнатной, поскольку квантовый выход Ph донора приближался к нулю. Поскольку рубрен только флуоресцировал, при триплет-триплетном переносе экситоны тушились, а триплет-синглетный перенос сенсibilizировал F1 примеси (процессы I и II на рис. 5, b). Вместе с тем

сенситизированная Ph Вtp₂Ir(асас) возможна как при триплет-триплетном, так и триплет-синглетном переносе энергии (процессы I и II на рис. 5, c). Однако триплет-триплетный перенос более вероятен, поскольку разрешен по спину. Вследствие этого при повышении температуры в интервале 5–295 К отношение $\Phi_{313}(T)/\Phi_{436}(T)$ убывало сильнее для флуоресцирующей примеси рубрена, чем для фосфоресцирующей Вtp₂Ir(асас), при условии, что их концентрации равны (вставки на рис. 4, a, b). При увеличении концентрации от $3 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ М радиус сферы, которую занимала молекула, сокращался в 2 раза. Поэтому захват триплетных экситонов глубокими ловушками меньше влиял на эффективность переноса энергии от DBrPEPC к рубрену и Вtp₂Ir(асас).

5. Заключение

Экспериментально обнаружено, что в зависимости от относительного расположения уровней S_1 и T_1 основы и примеси в DBrPEPC реализуются различные механизмы переноса энергии электронного возбуждения. Уровень S_1 пирена находится между уровнями S_1 и T_1 основы, а уровень T_1 ниже, чем у основы, и происходит только триплет-триплетный перенос, причем при нагревании выше 150 К эффективность переноса возрастает. Уровни S_1 рубрена и Вtp₂Ir(асас) расположены ниже уровня T_1 основы. В этом случае наблюдается как триплет-триплетный, так и запрещенный по спину триплет-синглетный перенос, который разрешается благодаря сильной спин-орбитальной связи, индуцированной двумя тяжелыми атомами брома в хромофорах полимера.

Сделан вывод, что при низких температурах преобладал триплет-синглетный перенос на рубрен и Вtp₂Ir(асас) путем дальнего диполь-дипольного взаимодействия. Однако при нагревании выше 5 К критический радиус переноса уменьшался и эффективность переноса снижалась. При температурах вблизи комнатной, когда квантовый выход Ph основы приближался к нулю, перенос энергии происходил за счет короткодействующего электронного обменного взаимодействия. При этом триплет-триплетный перенос эффективнее, чем запрещенный по спину триплет-синглетный. Таким образом, в случае сильной спин-орбитальной связи в хромофорах полимера основы триплетные экситоны могут сенситизировать не только Ph, но и F1 акцепторной примеси.

Список литературы

[1] C.W. Tang, S.A. VanSlyke. Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987).
 [2] T.R. Hebner, C.C. Wu, D. Marey, M.H. Lu, J.C. Sturm. Appl. Phys. Lett. **72**, 519 (1998).
 [3] J. Birnstock, J. Blassing, A. Hunze, M. Scheffel, M. Stossel, K. Heuser, G. Wittmann, J. Worle, A. Winnacker. Appl. Phys. Lett. **78**, 3905 (2001).

[4] J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai. Appl. Phys. Lett. **64**, 815 (1994).
 [5] R.W.T. Higgins, A.P. Monkman, H.-G. Nothofer, U. Scherf. Appl. Phys. Lett. **79**, 857 (2001).
 [6] Yunhua Xu, Junbiao Peng, Jiaying Jiang, Wei Xu, Wei Yang, Yong Cao. Appl. Phys. Lett. **87**, 193 502 (2004).
 [7] Y. Kawamura, S. Yanagida, S.R. Forrest. J. Appl. Phys. **92**, 87 (2002).
 [8] M.A. Baldo, D.F.O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M.E. Thompson, S.R. Forrest. Nature **395**, 151 (1998).
 [9] P.A. Lane, L.C. Palilis, 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).
 [10] S. Lamansky, P.I. Djurovich, F. Abdel-Razzaq, S. Garon, D.L. Murphy, M.E. Thompson. J. Appl. Phys. **92**, 1570 (2002).
 [11] Y. Kawamura, J. Brooks, J.J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi. Phys. Rev. Lett. **96**, 017 404 (2006).
 [12] S. Blumstengel, F. Meinardi, R. Tubino, M. Gurioli, M. Jandke, P. Strohriegel. J. Chem. Phys. **115**, 3249 (2001).
 [13] М. Поуп, Ч. Свенберг. Электронные процессы в органических кристаллах. Мир, М. (1985). Т. 2. 464 с.
 [14] И.С. Горбань, Т.П. Волкова, А.Я. Кальницкий, В.Н. Ящук. УФЖ **29**, 1267 (1984).
 [15] Ю.А. Скрышевский. ЖПС **69**, 629 (2002).
 [16] Р.Н. Нурмухаметов. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. Химия, М. (1971). 216 с.
 [17] Ю.А. Скрышевский. ЖПС **75**, 323 (2008).
 [18] A. Yildiz, P. Kissinger, C. Reilley. J. Chem. Phys. **49**, 1403 (1968).
 [19] Дж. Гиллет. Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах. Мир, М. (1988). 435 с.
 [20] Р. Уэйн. Основы и применения фотохимии. Мир, М. (1991). 304 с.
 [21] В.Л. Ермолаев. Изв. АН СССР. Сер. физ. **32**, 1287 (1968).
 [22] В.А. Помогаев. Химия высоких энергий **36**, 285 (2002).
 [23] L. Murov, I. Carmichael, G.L. Hug. Handbook of photochemistry. 2nd ed. M. Dekker, N.Y. (1993). 420 p.
 [24] В.Л. Ермолаев, Е.Б. Свешникова. Acta Phys. Polon. **34**, 771 (1968).
 [25] R.E. Kellog, R.P. Schwenker. J. Chem. Phys. **41**, 2860 (1964).
 [26] B. Movaghar, M. Grünwald, B. Ries, H. Bässler, D. Würtz. Phys. Rev. B **33**, 5545 (1986).
 [27] H. Bässler. In: Disorder effects on relaxational processes / Ed. R. Blumen. Springer-Verlag, Berlin (1994). P. 485.
 [28] Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. Наука, М. (1982). 360 с.