

УДК 541.64:535.37

**ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ  
И ЕГО СВЯЗЬ С ФОТОГЕНЕРАЦИЕЙ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА  
В АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДАХ  
НА ОСНОВЕ 9,10-бис-(*n*-АМИНОФЕНИЛ)АНТРАЦЕНА<sup>1</sup>**

© 1996 г. Г. В. Капустин, Б. М. Румянцев, Д. В. Пебалк, Б. В. Котов

*Государственный научный центр Российской Федерации*

*“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”  
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10*

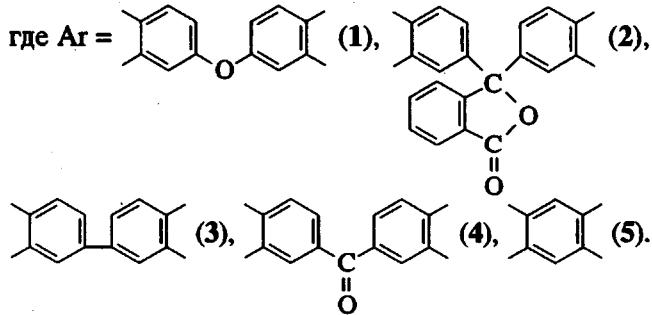
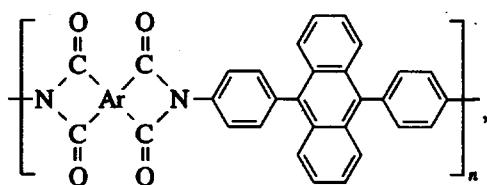
Поступила в редакцию 15.07.95 г.

Исследованы спектрально-люминесцентные и фотоэлектрические свойства пленок ПИ на основе 9,10-бис-(*n*-аминофенил)антрацена. Эти ПИ обнаруживают люминесценцию эксиплексного типа, которая тушится внешним электрическим полем; относительный эффект тушения линейно зависит от квадрата напряженности поля. В ряду ПИ с димиидными фрагментами цепи однотипного строения эффект тушения нелинейно возрастает с увеличением сродства к электрону димиидного фрагмента; ПИ с наибольшим эффектом тушения обнаруживает и наибольшую фоточувствительность в режиме стационарной фотопроводимости. Методом фотоиндукции спада поверхностного потенциала определены квантовые выходы фотогенерации носителей заряда для наиболее чувствительного из этих ПИ и их полевые зависимости, практически идентичные соответствующим зависимостям для тушения люминесценции. В области поглощения основного хромофора величина квантового выхода резко возрастает с увеличением энергии возбуждающего кванта света в одной и той же электронной полосе поглощения. Обнаружен положительный эффект магнитного поля на фотогенерацию носителей, указывающий на ион-радикальную природу компонентов образующихся термализованных ионных пар; сделаны оценки времени их жизни. На основе полученных результатов предложен механизм фотогенерации носителей заряда в исследованных ПИ с учетом особенностей их структуры.

Синтез ароматических ПИ на основе 9,10-бис-(*n*-аминофенил)антрацена (БАФА), их термические, физико-механические и некоторые другие свойства, результаты их рентгеноструктурного исследования приведены в работе [1]. Особый интерес, как и в случае других антраценсодержащих полимеров [2], представляют фотоэлектрические и спектрально-люминесцентные свойства этих ПИ, изучению которых и посвящена настоящая работа. Наличие в их цепях электронно-акцепторных димиидных фрагментов [3], чередующихся с электронодонорными дифенилантраценовыми фрагментами, изменяет характер фотопроцессов, происходящих при поглощении света последними, по сравнению с самим 9,10-дифенилантраценом (ДФА) или с виниловыми [2] и даже поликонденсационными (например, полiamидами [4]) полимерами, содержащими ДФА-группировки в главной или боковых цепях. Показано [5, 6], что в антраценсодержащих ПИ, в том числе в ПИ на основе БАФА, при фотовозбуждении наблюдается люминесценция эксиплексного типа. Обнаружено [6, 7] ее тушение внешним электрическим полем, подробно изученное в настоящей работе и рассматриваемое в

связи с процессами фотогенерации носителей заряда. Совместный анализ результатов исследования обоих процессов позволил предложить механизм фотогенерации носителей заряда в этих полимерах, имеющий, возможно, и более общее значение.

В качестве объектов исследования были использованы пленки ПИ на основе БАФА и ряда диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот следующей структуры:



<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5938).

В этом ряду ПИ последовательно возрастает величина сродства к электрону (ЕА) димида фрагмента полимерной цепи: 1.12 (ПИ-1), 1.25 (ПИ-3), 1.46 (ПИ-4) и 1.66 эВ (ПИ-5) [3]; для ПИ-2 ЕА соответствующего димида неизвестно, но, по-видимому, оно находится в пределах 1.1–1.2 эВ. Димиидные фрагменты в ПИ-1, ПИ-3 и ПИ-4 имеют однотипное строение и близкие размеры, отличаясь только небольшой группировкой между бензольными ядрами, что, как показано ниже, существенно важно для установления зависимостей структура–свойство в исследованных ПИ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

Образцы ПИ для спектральных исследований получали путем полива растворов соответствующих полиамидокислот в N-метилпирролидоне (МП) на кварцевые пластины с последующей сушкой и термической имидизацией (предельная температура термообработки 320°С) в вакууме. Растворимый ПИ-2 наносили непосредственно из раствора в МП с последующим прогреванием. Для исследования фотопроводимости и изучения влияния электрического поля на люминесценцию образцы получали в форме ячеек типа "сандвич": на кварцевой подложке, покрытой слоем прозрачной проводящей SnO<sub>2</sub>, формировали, как указано выше, слой ПИ и затем посредством вакуумного напыления наносили слой серебра в качестве противоэлектрода. Для измерений в электрофотографическом режиме слой ПИ получали на стеклянных подложках, покрытых SnO<sub>2</sub>. Толщину слоев ПИ определяли с помощью микротерферометра МИИ-4.

### *Методы измерений*

Спектры поглощения слоев ПИ измеряли на спектрофотометре "Shimadzu UV-365", спектры люминесценции – на спектрофлуориметре "Perkin-Elmer MPF-44".

Измерения стационарной фотопроводимости и изучение влияния электрического поля на люминесценцию осуществляли на образцах типа ячеек "сандвич" на специально созданной установке при использовании в качестве источника напряжения ВИП-010 или Б-5-50. Для регистрации фототока использовали электрометрический усилитель У-5-11, аналоговый сигнал которого подавался на самопищий прибор Н-307/1. В измерительной камере обеспечивали остаточное давление до 10<sup>-6</sup> мм рт. ст. В качестве источника света применяли лампы ДКСШ-120 для работы в УФ-области и КГМ-100 для видимой области. В оптической схеме установки использовали монохроматор МДР-12 с дифракционной решеткой 1200 штрихов/мм; возбуждающий поток света с

помощью линзы фокусировался на образце. Калибровку интенсивности источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТН-30С.

Для изучения влияния поля на люминесценцию использовали прямоугольную модуляцию интенсивности возбуждающего света для понижения уровня шумов. Регистрацию люминесценции осуществляли фотоумножителем ФЭУ-79 с набором интерференционных светофильтров. Для наблюдения малых изменений интенсивности люминесценции под влиянием поля применяли компенсационную схему измерения с компенсацией постоянного сигнала компаратором Р-3003. Чувствительность регистрации изменения интенсивности люминесценции была не хуже 0.1%.

Электрофотографическую чувствительность определяли по фотоиндукционному спаду поверхностного потенциала слоя, заряженного в коронном разряде (как правило, положительной короной) с использованием неподвижного зонда, сигнал с которого поступал на электрометрический вольтметр ВК-2-16 (с чувствительностью по току до 10<sup>-16</sup> А и набором входных сопротивлений до 10<sup>12</sup> Ом). В качестве источника монохроматического света использовали систему из лампы ДКСШ-200, монохроматора ДМР-4, оптического затвора и конденсора. Спектральную чувствительность  $S_\lambda$  определяли по экспозиции, необходимой для полуспада потенциала слоя; измерения обычно проводили при начальной напряженности зарядки 75 В/мкм. Квантовый выход фотогенерации носителей заряда β рассчитывали по начальной скорости фотоспада поверхностного потенциала согласно работе [8].

Из измерений стационарной фотопроводимости определяли ее квантовую эффективность η, представляющую собой отношение числа прошедших через слой фотопроводника носителей в единицу времени  $j_\phi/e$  к числу поглощенных за то же время квантов света  $I_0 P$

$$\eta = \frac{j_\phi}{e I_0 P}, \quad (1)$$

где  $j_\phi$  – плотность фототока,  $e$  – заряд электрона,  $I_0$  – интенсивность падающего света, выраженная в квант/см<sup>2</sup> с,  $P$  – доля поглощенного света. Легко показать, что η и квантовый выход фотогенерации β связаны соотношением

$$\eta = \beta \frac{\mu E \tau}{d} = \beta \frac{l(E)}{d} \quad (2)$$

Здесь  $\mu E \tau = l(E)$  – длина пробега носителя в электрическом поле  $E$  за время жизни τ,  $\mu E$  – дрейфовая скорость носителя. При омическом контакте в фотопроводящей ячейке множитель  $l(E)/d$  может быть больше единицы, так что  $\eta(E) > \beta(E)$ , но при запорном контакте  $l(E)/d \leq 1$ .

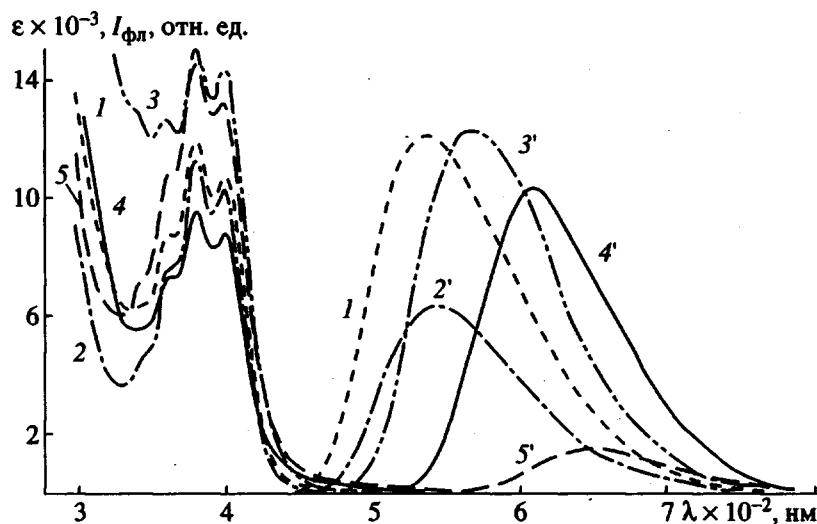


Рис. 1. Спектры поглощения (1–5) и люминесценции (1'–5') пленок полиимидов на основе 9,10-бис-(*n*-аминофенил)антрацена. Номера спектров соответствуют номерам полиимидов в таблице. Интенсивность люминесценции ПИ-4 и ПИ-5 (спектры 4' и 5') увеличена в 10 раз.

Нормированный по освещаемой поверхности образца, его толщине и интенсивности падающего света фототок  $i_{\phi}$  (А м/Вт), при приблизительно одинаковой для каждой длины волны интенсивности использовали для построения спектров фотопроводимости.

Обработку данных по полевым зависимостям тушения люминесценции и квантовых выходов фотогенерации соответственно модели геминальной рекомбинации Онзагера [9] проводили путем сопоставления экспериментальных зависимостей с теоретическими, рассчитанными согласно работе [10].

Влияние магнитного поля на квантовый выход фотогенерации  $\beta$  исследовали на установке, описанной в работе [8]. Относительные изменения  $\beta$  в магнитном поле напряженности  $H$  находили по относительным изменениям фототока  $i_{\phi}$  в поле  $H$ , поскольку ранее было показано [8], что движность носителей, время их жизни, а также поглощение образцов, нечувствительны к магнитному полю СТВ-диапазона.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры поглощения (1–5) и люминесценции (1'–5') пленок ПИ-1–ПИ-5. В ближней УФ-области спектры поглощения в основном подобны спектру ДФА и характеризуются примерно такой же колебательной структурой.

В видимой области наблюдается также протяженное спадающее поглощение низкой интенсивности, край которого смещается в сторону более длинных волн при увеличении ЕА диimidного фрагмента в ПИ. В соответствии с работами [11, 12]

эту полосу можно отнести к межцепным электронным переходам с переносом заряда. С учетом особенностей упаковки цепей в кристаллической фазе этих ПИ, установленных для высококристаллического ПИ-3 [1] и неблагоприятной для образования межцепных комплексов с переносом заряда (КПЗ), образование последних более вероятно в аморфной фазе. Отнесение этой полосы к внутрицепным переходам с переносом заряда представляется маловероятным из-за ортогональности  $\pi$ -орбиталей ближайших в цепи антраценового и имидного фрагментов, как это показано для ПИ-3 [1]. Не исключены, однако, и иные величины углов поворота в других ПИ этого ряда; на это, возможно, указывают значительные изменения интенсивности основной полосы в близкой УФ-области, относящейся к ДФА-хромофору, при изменении структуры диimidного фрагмента, имеющего собственное поглощение в более коротковолновой области (рис. 1, спектры 1–5).

Спектры люминесценции пленок ПИ, полученные при возбуждении светом с  $\lambda = 430$  нм, т.е. на длинноволновом краю поглощения ДФА-хромофора, характеризуются широкой бесструктурной полосой, максимум которой закономерно смещается в длинноволновую область с увеличением ЕА диimidного фрагмента (рис. 1, спектры 1'–5'). Характер спектров люминесценции существенно не изменяется и при более коротковолновом возбуждении. Пленки промежуточных полиамидокислот обнаруживают интенсивную люминесценцию с максимумом при 460 нм, положение которого не зависит от ЕА использованного для их получения диангидрида. В отличие от них энергия максимумов люминесценции соответствующих ПИ-1–ПИ-5 находится в линейной зависимости

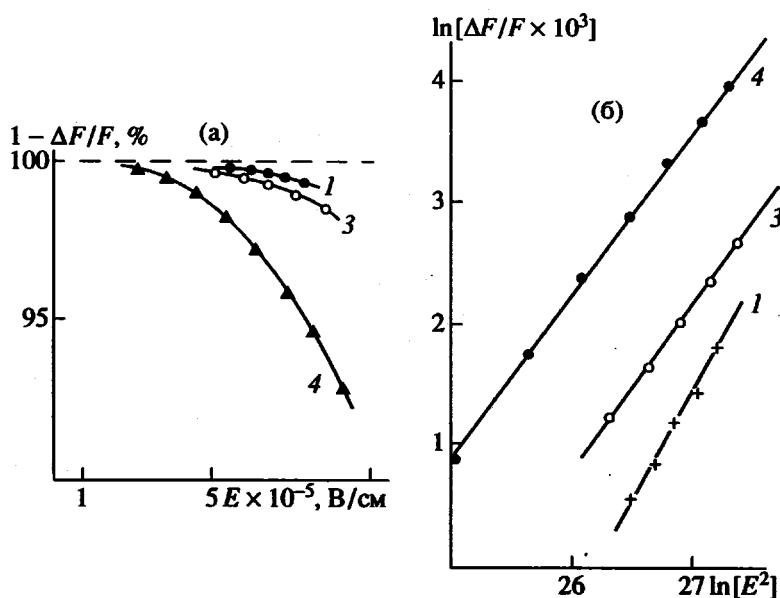


Рис. 2. Зависимость интенсивности (а) и относительного тушения (б) люминесценции от напряженности электрического поля для ПИ-1, ПИ-3 и ПИ-4.

от ЕА димидов или исходных диангидридов [6], что в сочетании с другими характеристиками (форма полосы, большой стоксов сдвиг) позволяет считать, что люминесценция исследуемых ПИ имеет эксиплексную природу.

Нами обнаружено [6, 7] явление тушения люминесценции пленок ПИ на основе БАФА внешним электрическим полем; это явление можно рассматривать в качестве прямого доказательства эксиплексной природы возбужденных состояний, ответственных за люминесценцию ПИ, как высокополярных состояний с переносом заряда. В ряду однотипно построенных ПИ-1, ПИ-3 и ПИ-4 относительный эффект тушения нелинейно возрастает с увеличением ЕА димидного фрагмента цепи и с повышением напряженности поля. При изменении напряженности поля от  $2 \times 10^5$  до  $8 \times 10^5$  В/см наблюдаемое относительное уменьшение интенсивности люминесценции возрастает пропорционально квадрату напряженности, как это показано при представлении полученных данных в двойных логарифмических координатах (рис. 2).

Тушение люминесценции электрическим полем ранее было обнаружено для ряда органических фотопроводников [13–16]; среди этих работ следует выделить исследования, посвященные изучению тушения люминесценции полем в пленках поли-N-винилкарбазола (ПВК), содержащих добавки слабого акцептора электрона – диметилтерефталата, образующего флуоресцирующий эксиплекс с возбужденным карбазольным хромофором в ПВК [13–15], а также в пленках ПВК, содержащих более сильный акцептор – 1,2,4,5-тет-

рацианбензол, образующий с ПВК флуоресцирующий КПЗ [16]. На эксимерную флуоресценцию чистого ПВК внешнее поле не оказывает влияния [3, 14]. Нами впервые обнаружено тушение люминесценции полем для полимеров, не содержащих добавки акцепторов или доноров электрона.

Для объяснения эффекта тушения эксиплексной люминесценции электрическим полем в работах [13–16] предложен механизм, заключающийся в том, что внешнее поле способствует термической диссоциации ионных пар электрон–дырка, образующихся с расстоянием разделения  $r_0$  из нерелаксированных эксиплексных состояний в процессе их термолизации, с образованием свободных носителей заряда. Тушение полем флуоресценции ПВК с добавками акцепторов электрона достаточно хорошо описывается на основе модели Онзагера для геминальной рекомбинации ионных пар в электрическом поле [9, 10]. Рассчитанные значения  $r_0$  в несколько раз превышают типичные межмолекулярные расстояния в релаксированных флуоресцентных эксиплексах ( $3.5\text{--}4\text{ \AA}$ ), образование носителей заряда из которых в реальных полях представляется практически невозможным из-за сильного притяжения зарядов на этих расстояниях. Такой механизм позволяет в основном объяснить и наблюданное нами тушение эксиплексной люминесценции ПИ электрическим полем.

Полевая зависимость тушения люминесценции ПИ хорошо описывается моделью Онзагера в использованном нами диапазоне напряженностей поля. В качестве примера на рис. 3 приведены расчетные полевые зависимости для различных

$r_0$  и экспериментальная зависимость для ПИ-4, которой соответствует  $r_0 = 18.4 \pm 0.1 \text{ \AA}$ ; можно видеть хорошее соответствие теоретической и экспериментальной зависимостей. Были также определены значения  $r_0$  для ионных пар в ПИ-1, ПИ-2 и ПИ-3, составившие соответственно  $14.0 \pm 0.1$ ,  $18.4 \pm 0.2$  и  $15.3 \pm 0.1 \text{ \AA}$ .

В ряду однотипно построенных ПИ-1, ПИ-3 и ПИ-4 расстояния  $r_0$  увеличиваются с ростом ЕА динимидного фрагмента. Ранее нами [6] из уравнения энергетического баланса образования ионной пары с расстоянием  $r_0$  в предположении, что энергия электронного возбуждения полностью расходуется на ее образование, было выведено, что зависимость  $r_0$  от ЕА динимида должна выражаться как

$$1/r_0 \sim C - EA, \quad (3)$$

поскольку в данном ряду ПИ все остальные величины можно рассматривать как постоянные. Действительно, для этого ряда однотипных ПИ получается четкая линейная зависимость  $1/r_0$  от ЕА (рис. 4).

ПИ на основе БАФА являются высокоомными фотопроводниками с довольно высокой собственной фоточувствительностью, зависящей от структуры динимидного фрагмента в них, как показывают приведенные в таблице значения квантовой эффективности фотопроводимости  $\eta$ ; здесь же даны значения удельного объемного сопротивления  $\rho_v$  этих ПИ. На рис. 5 представлены спектры стационарной фотопроводимости пленок ПИ, измеренные в ячейках типа "сандвич" при напряженности поля  $5 \times 10^4 \text{ В/см}$  и близких толщинах слоев ПИ (10 мкм). Полученные спектры характеризуются типичными для измерений в ячейках этого типа широкими полосами с максимумами на длинноволновом спаде оптического поглощения, смещающимися в красную область спектра с ростом ЕА динимидного фрагмента. Обычно эти максимумы не связаны с какими-либо максимумами в спектрах поглощения и обусловлены эффектом поверхностной рекомбинации в условиях сильного поглощения света. В данном случае они находятся в области слабого видимого поглощения, относимого нами к переходам с переносом заряда, и закономерно смещаются с ростом ЕА; поэтому не исключено их соотнесение с соответствующими электронными переходами.

В ряду однотипно построенных ПИ-1, ПИ-3 и ПИ-4 фоточувствительность увеличивается с ростом ЕА, чувствительность ПИ-4 намного преисходит чувствительность двух первых ПИ; для этого же ПИ наблюдается и наиболее сильное тушение люминесценции (рис. 2). Спектральная чувствительность  $S_\lambda$  ПИ-4, определенная фотографическим методом по полуспаду поверх-

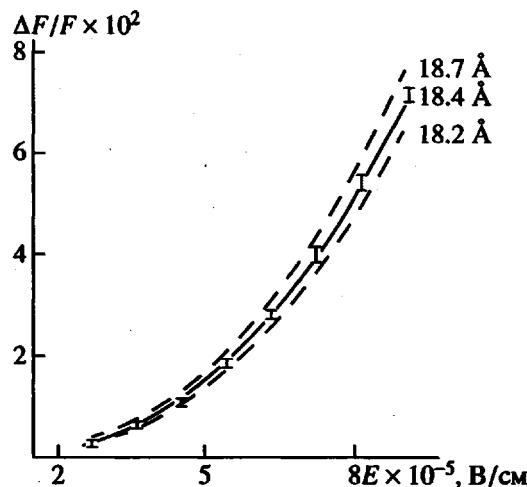


Рис. 3. Полевая зависимость тушения люминесценции ПИ-4 в сравнении с теоретическими зависимостями по модели Онзагера (штриховые линии).

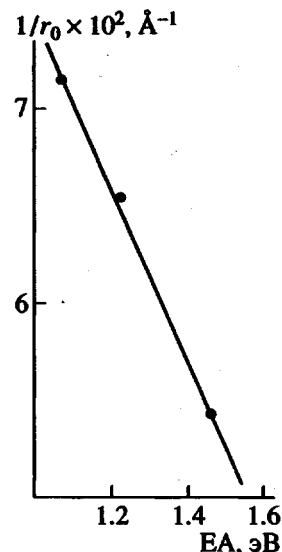


Рис. 4. Зависимость  $1/r_0$  от ЕА динимидных фрагментов для ПИ-1, ПИ-3 и ПИ-4.

ностного потенциала, высока и достигает  $80 \text{ м}^2/\text{Дж}$  и выше в близкой УФ-области при напряженности поля поверхности заряда  $1.4 \times 10^6 \text{ В/см}$ .

Следует отметить, что высококристаллический ПИ-3 не выделяется по фоточувствительности в исследованном ряду ПИ. Упаковка его макромолекул в кристаллической фазе [1] весьма благоприятна для транспорта как дырок, так и электронов. По-видимому, объяснение отсутствия положительного эффекта кристаллической упорядоченности заключается в особенностях механизма фотогенерации, определяющей чувствительность этих ПИ.

Характеристики фотопроводимости и удельное объемное сопротивление пленок полимида на основе 9,10-бис-(*n*-аминофенил)антрацена ( $E = 2 \times 10^5$  В/см)

| Поли-<br>имида,<br>№ | $\lambda_{\text{макс}},$<br>нм | Квантовая эфек-<br>тивность фотопро-<br>водимости $\eta \times 10^4$ ,<br>электрон/квант | Удельное объем-<br>ное сопротивление<br>$\rho_V \times 10^{-14}$ , Ом м |
|----------------------|--------------------------------|--|---|
| 1                    | 450                            | 0.5  | 25.0  |
| 2                    | 450                            | 1.2  | 30.0  |
| 3                    | 470                            | 3.5  | 6.7   |
| 4                    | 470                            | 11.0   | 9.7   |
| 5                    | 500                            | 0.33   | 7.1   |

Прямая связь между тушением эксиплексной люминесценции электрическим полем и фотогенерацией носителей заряда в исследованных ПИ подтверждается характером полевой зависимости квантового выхода фотогенерации  $\beta$ , определенного методом фотоиндукционного спада поверхностного потенциала для наиболее фоточувствительного ПИ-4 (рис. 6). Сравнение полученной зависимости с полевой зависимостью тушения люминесценции (рис. 2б) показывает их одинаковый характер; практически одинаковые значения  $r_0$  получены и при определении по модели Онзагера. Это позволяет сделать вывод о том, что одни и те же термализованные ионные пары являются источником обоих конкурирующих

процессов — эксиплексной люминесценции и фотогенерации носителей заряда.

Квантовый выход фотогенерации  $\beta$  в ПИ-4 достигает значения 0.7 в поле  $1.4 \times 10^6$  В/см при возбуждении в ближней УФ-области и резко снижается с ростом длины волны возбуждающего света (вставка на рис. 6). В более длинноволновой области, где наблюдаемое поглощение отнесено нами к переходам с переносом заряда, имеется пологий максимум, по-видимому, связанный с этими переходами. Следует отметить, что полевые зависимости  $\beta-E$  при возбуждении в различных участках спектра (380, 440 и 520 нм) слабо отличаются друг от друга (рис. 6). Это свидетельствует о том, что значения  $r_0$ , которые и определяют эти зависимости, почти не зависят от энергии возбуждающего кванта. Поэтому понижение квантового выхода  $\beta$  в ближней УФ-области с уменьшением энергии кванта света обусловлено понижением выхода ионных пар  $\Phi_0$ , а не  $r_0$ , определяемого, как показано выше для однотипных ПИ, величиной ЕА димидного фрагмента. Из этих результатов следует, что избыточная энергия состояния с переносом заряда (эксиплекса), из которого образуется ионная пара и которое определяет значение  $r_0$ , не зависит от энергии возбуждающего кванта и определяется только величиной ЕА димидного фрагмента цепи.

Как показано для высококристаллического ПИ-3 [1], упаковка макромолекул в кристаллической

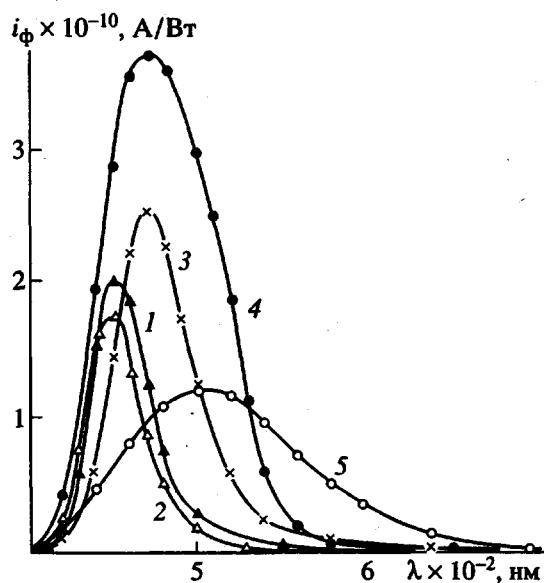


Рис. 5. Спектры фотопроводимости пленок ПИ на основе 9,10-бис-(*n*-аминофенил)антрацена. Номера спектров соответствуют номерам ПИ в таблице. Величина  $i_\phi$  для ПИ-4 уменьшена в 5 раз, для ПИ-5 увеличена в 3 раза.



Рис. 6. Полевые зависимости квантового выхода фотогенерации  $\beta$  для ПИ-4 при различных длинах волн возбуждающего света и зависимость  $\beta$  от длины волны возбуждающего света (вставка),  $\lambda = 380$  (1), 440 (2) и 520 нм (3).

фазе является неблагоприятной для образования КПЗ или межцепных эксиплексов. В аморфной фазе, возможно, существуют условия для образования последних, однако, это носит случайный характер и вряд ли может объяснить наблюдаемые высокие значения  $\beta$  в области собственного поглощения ДФА-хромофора. Можно также ожидать, что для таких жесткоцепных полимеров, как ПИ на основе БАФА, упаковка макромолекул в аморфной фазе будет в основном подобна наблюданной для кристаллической фазы [17].

Прямой внутрицепной перенос электрона от ДФА-хромофора к димидному фрагменту также не может быть эффективным из-за ортогональности плоскостей антраценового и имидного фрагментов, практически исключающего  $\pi$ -электронное взаимодействие в основном состоянии. Вместе с тем для равновесного синглетного возбужденного состояния ДФА предсказывается значительное уменьшение угла поворота между плоскостями антрацена и фенильного заместителя [18]; еще меньше он может быть в нерелаксированном возбужденном состоянии. При этом создаются структурные условия для эффективного переноса электрона к димидному фрагменту в цепи ПИ с образованием внутрицепного состояния с переносом заряда (эксиплекса), избыточная энергия которого определяется величиной ЕА димидного фрагмента и не зависит от энергии возбуждающего кванта. Увеличение энергии кванта света при поглощении ДФА-хромофором способствует возбуждению дополнительных колебательных мод в нерелаксированном возбужденном состоянии ДФА, в том числе приводящих к уменьшению угла поворота между антраценовым и фениленовым фрагментами. В результате повышается квантовый выход внутрицепных эксиплексов и соответственно образующихся из них онзагеровских ионных пар, что и наблюдается в эксперименте. Возможность генерации носителей заряда в ПИ через внутрицепной перенос заряда рассмотрена в теоретической работе [19].

Таким образом, в работе экспериментально обнаружено, что фотогенерация ионных пар может происходить как из внутрицепных состояний с переносом заряда (внутрицепных эксиплексов) при возбуждении в полосе ДФА-хромофора, так и при возбуждении межцепных КПЗ в более длинноволновой области. Альтернативный механизм, состоящий в безызлучательном переносе энергии возбуждения от ДФА-хромофора на КПЗ, не позволяет объяснить сильной зависимости квантового выхода фотогенерации  $\beta$  от энергии возбуждающего кванта в ближней УФ-области. Следует отметить, что в области сильного поглощения ( $\lambda < 400$  нм) стационарная фотопроводимость практически отсутствует из-за сильной неоднородности возбуждения (толщина зоны генерации  $\Delta$  много меньше толщины образца  $d$ ),

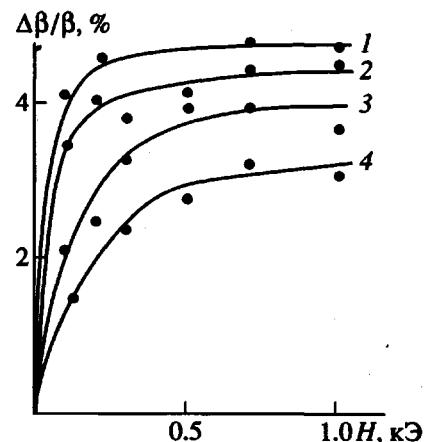


Рис. 7. Относительные изменения квантового выхода фотогенерации в пленке ПИ-4 в зависимости от напряженности магнитного поля  $H$  при  $E \times 10^{-4} = 3.2$  (1), 7.5 (2), 13.0 (3) и 25 В/см (4).

и, по-видимому, малого пробега носителей  $\mu E t < \Delta$ , что в соответствии с формулой (2) приводит к резкому понижению  $\eta$ .

Обнаружено влияние внешнего магнитного поля ( $H < 1$  кЭ,  $T = 293$  К) на квантовый выход фотогенерации  $\beta$  в ПИ-4, связанное со спиновыми эффектами в ионных парах (рис. 7). Диапазон напряженностей действующего поля ( $H = 10$ – $100$  Э) и характер зависимости относительного изменения  $\Delta\beta/\beta$  от  $H$  указывает на то, что это влияние связано с уменьшением константы синглет-триплетной конверсии в образующейся ионной паре с коррелированными спинами, индуцируемой в нулевом поле изотропным СТВ [8]. В соответствии с этим механизмом компоненты ионной пары должны быть радикалами (спин 1/2) и время жизни  $\tau$  такой ион-радикальной пары с коррелированными спинами должно удовлетворять следующим условиям:

$$1/\gamma H < \tau < T_1, \quad (4)$$

где  $1/\gamma H$  – период ларморовской прецессии спина в поле  $H$ ,  $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$  – гиromагнитное отношение для электрона ( $g$  – г-фактор электрона,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $\hbar$  – постоянная Планка),  $T_1$  – время спин-решеточной релаксации. Эти неравенства позволяют получить оценку времени жизни ион-радикальной пары

$$2.5 \times 10^{-9} \text{ с} < \tau < 10^{-7} \text{ с}$$

Положительный знак величины  $\Delta\beta/\beta(H)$  при СТВ механизме влияния магнитного поля и синглетном основном состоянии свидетельствует о генерации ион-радикальных пар как в синглетном, так и в триплетном состояниях. Последние могут образовываться из триплетных эксиплексов (воз-

бужденных КПЗ), возникающих в результате эффективной синглет-триплетной конверсии из первоначально образующихся синглетных состояний с переносом заряда.

Изученный механизм фотогенерации носителей заряда в ПИ на основе БАФА и установленные зависимости, например зависимость (3), позволяют сделать определенные предсказания для новых, еще не синтезированных фотопроводящих ПИ этого ряда.

Авторы выражают благодарность Р.М. Мостовому, создавшему установку для изучения влияния электрического поля на люминесценцию полимеров и впервые обнаружившему это явление для ПИ [7].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котов Б.В., Капустин Г.В., Чвалун С.Н., Василенко Н.А., Берендяев В.И., Масленникова Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 12. С. 1972.
2. Пебалк Д.В., Капустин Г.В., Котов Б.В. // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолек. соед. М.: ВИНТИИ, 1991. Т. 28. С. 3.
3. Пебалк Д.В., Спасибин Ю.Л., Котов Б.В., Выгодский Я.С., Праведников А.Н. // Докл. АН ССР. 1978. Т. 242. № 3. С. 625.
4. Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Чурочкина Н.А., Туник Л.Б., Коршак В.В., Берендяев В.И., Котов Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 45.
5. Капустин Г.В., Тилика В.Ж., Берендяев В.И., Мостовой Р.М., Нейланд О.Я., Котов Б.В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 9. С. 653.
6. Капустин Г.В., Котов Б.В. // Докл. АН ССР. 1990. Т. 315. № 4. С. 904.
7. Мостовой Р.М., Капустин Г.В., Котов Б.В. // Тез. докл. конф. "Полимерные органические полупроводники и регистрирующие среды на их основе". Киев, 1989. С. 92.
8. Румянцев Б.М., Балабанов Е.И., Семенова Л.В., Юдина Г.Н., Мельничук Л.А. // Успехи научн. фотографии. Физика и химия полиметиновых красителей. Спектральная сенсибилизация. М.: Наука, 1984. Т. 22. С. 161.
9. Onsager L. // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 954.
10. Mozumder A. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 11. P. 4300.
11. Ламская Е.В., Котов Б.В. // Докл. АН ССР. 1987. Т. 296. № 6. С. 1397.
12. Котов Б.В. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2709.
13. Yokoyama M., Endo Y., Mikawa H. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 34. № 3. P. 59.
14. Yokoyama M., Endo Y., Mikawa H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1976. V. 49. № 6. P. 1538.
15. Yokoyama M., Endo Y., Matsubara A., Mikawa H. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 6. P. 3006.
16. Yokoyama M., Shimikhara S., Matsubara A., Mikawa H. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 1. P. 724.
17. Перепечко Н.И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978. С. 62.
18. Gustav K. // J. Mol. Struct. 1984. V. 110. № 3/4. P. 219.
19. La Femina J.P., Kafafi S.A. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 7. P. 1445.

#### Electric Field Induced Quenching of Luminescence and Its Connection with Photogeneration of Charge Carriers in Aromatic Polyimides Based on 9,10-Bis-(*p*-aminophenyl)anthracene

G. V. Kapustin, B. M. Rumyantsev, D. V. Pebalk, and B. V. Kotov

State Research Center of the Russian Federation "Karpov Institute of Physical Chemistry"  
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia

**Abstract**—Spectral-luminescent and photoelectric properties of PI films based on 9,10-bis-(*p*-aminophenyl)anthracene were studied. The PI samples studied exhibit luminescence of the exciplex type, which can be quenched by external electric field. The relative quenching efficiency is proportional to the squared field strength. In a series of polyimides with diimide chain fragments of the same type, the quenching increases non-linearly with the electron affinity of the diimide fragment. PI samples with the maximum quenching effect also exhibit the maximum photosensitivity in the regime of stationary photoconductivity. Using the method of photoinduced decay of the surface potential, the quantum yields of photogenerated charge carriers were determined for the most sensitive PI sample. The field dependence of the quantum yield of photogenerated charge carriers is virtually identical with that of the luminescence quenching efficiency. In the absorption region of the main chromophore, the quantum yield within a given electronic absorption band sharply increases with the energy of the exciting light quantum. The magnetic field produces a positive effect on the photogeneration of charge carriers, which is indicative of the ion-radical nature of the components of thermalized ion pairs formed in the system. The lifetime of the ion pairs is evaluated. On the basis of the results obtained, a mechanism of charge carrier photogeneration is proposed which takes into account structural features of the PI studied.