

УДК 541.64:535.37

ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛИМЕРОВ, ДОПИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ КРАСИТЕЛЯМИ

© 2002 г. Ю. П. Гетманчук*, Н. А. Давиденко*, Н. А. Деревянко**,
А. А. Ищенко**, Л. И. Костенко***, Н. Г. Кувшинский*,
С. Л. Студзинский*, В. Г. Сыромятников*

* Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
01033 Киев, ул. Владимирская, 64

** Институт органической химии Национальной академии наук Украины
02094 Киев, ул. Мурманская, 5

*** Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
Национальной академии наук Украины
83114 Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

Поступила в редакцию 04.10.2001 г.

Принята в печать 11.02.2002 г.

Исследована фотолюминесценция фотопроводящих полимерных пленок антраценилглицидилового эфира, поли-N-эпоксипропилкарбазола и поли-N-винилкарбазола. Результаты сопоставлены с фотолюминесценцией не фотопроводящих полимеров (ПС, ПВС, ПЭ, поливинилбутираль). Полимеры допированы катионными, анионными и нейтральными органическими красителями. Обнаружено, что относительный квантовый выход фотолюминесценции в фотопроводящих пленках выше, чем в не фотопроводящих. Величина эффекта максимальна для поли-N-эпоксипропилкарбазола. Усиление фотолюминесценции возрастает при уменьшении длины волны света возбуждения и увеличении энергии верхней занятой орбитали красителя. Этот эффект коррелирует с ростом фотопроводимости, тушащего действием внешнего электрического поля на интенсивность фотолюминесценции и интенсивности рекомбинационной люминесценции. Предложена кинетическая модель эффекта усиления фотолюминесценции вследствие вклада рекомбинационной люминесценции зарядов в фотогенерированных электронно-дырочных парах. Проанализированы особенности строения фотопроводящих полимеров, благоприятствующие образованию и рекомбинации этих пар.

ВВЕДЕНИЕ

Фотопроводящие полимеры широко используют в качестве оптических сред в электрофотографии [1], голографии [2] и электролюминесцентных устройствах [3]. Практическое применение стимулировало экспериментальные и теоретические исследования особенностей фотогенерации, рекомбинации и транспорта носителей заряда в этих материалах. Основные результаты были получены для пленок поли-N-винилкарбазола (ПВК) и поли-N-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК), допированных различными сенсibilizаторами для видимого све-

та [4-6]. Без сенсibilizаторов пленки ПВК и ПЭПК обладают собственным поглощением и фотопроводимостью для света с длиной волны $\lambda < 400$ нм. В случае сенсibilизации указанных полимеров органическими акцепторами флуоренового ряда, например 2,4,7-тринитро-9-флуореноном (ТНФ), оптическое поглощение и фотопроводимость появляются в видимой области света из-за образования межмолекулярных комплексов с переносом заряда между карбазолом и ТНФ [1, 7]. Эти комплексы являются центрами поглощения света, фотогенерации носителей заряда и рекомбинации зарядов. Механизм фотогенерации состоит из двух стадий. На первой стадии после поглощения кванта света комплексом с пере-

E-mail: daviden@ukrpack.net (Давиденко Николай Александрович).

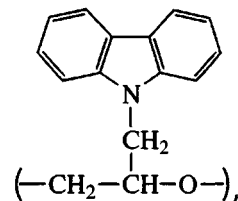
носом заряда образуется геминальная электрон-дырочная пара, в которой положительный заряд дырки локализован на карбазольной группе, а заряд электрона – на молекуле ТНФ. Квантовый выход образования электрон-дырочных пар в этих допированных полимерах близок к единице, но фотолюминесценция и рекомбинационная люминесценция при комнатной температуре не наблюдается. Во внешнем электрическом поле геминальная рекомбинация зарядов уменьшается из-за диссоциации. При диссоциации электрон-дырочных пар заряды разделяются: транспорт дырок осуществляется посредством их переходов между карбазольными группами, а электронов – между молекулами ТНФ. Для описания процесса диссоциации зарядов пар в зависимости от величины внешнего электрического поля и температуры обычно пользуются моделью Онзагера [8], аналитическое выражение для которой при большой напряженности электрического поля совпадает с аналитическим выражением для вероятности разделения зарядов в модели Пула-Френкеля [9, 10]. Соотношение вероятностей рекомбинации и диссоциации зависит и от мультиплетности образующихся электрон-дырочных пар, что может быть обнаружено по влиянию внешнего магнитного поля на фотопроводимость [11–13].

Основные модельные представления о фотогенерации и транспорте носителей заряда, полученные при исследовании фотофизических свойств пленок ПВК, ПЭПК с ТНФ, были подтверждены и при исследовании фотопроводящих полимеров с другими сенсibilизаторами. В частности, при исследовании фотопроводящих полимеров с органическими красителями обнаружены эффекты влияния магнитного поля на фотопроводимость и фотолюминесценцию (ФЛ) красителей, которые могут быть объяснены влиянием поля на вероятность рекомбинации зарядов в геминальных парах [14–16]. Это означает, что в фотопроводящих полимерах в качестве центров фотогенерации и рекомбинации носителей заряда могут быть применены органические красители [17, 18], которые обычно используются как добавки в не фотопроводящих полимерах с целью получения флуоресценции таких образцов в видимой области света. Примером могут быть полиметиновые (цианиновые) красители в полимерных матрицах для лазерных сред [19]. Действительно, известно, что эти же красители в фотопроводящих полимерах могут выступать центрами излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда [20, 21], что имеет первостепенное значение для разработки новых электролюминесцирующих материалов.

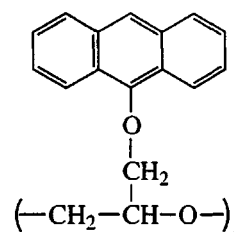
Таким образом, функциональные возможности фотопроводящих полимеров могут быть существенно расширены путем их сенсibilизации органическими красителями [22, 23]. Для целенаправленного синтеза окрашенных полимерных матриц в свете перечисленных выше задач необходимо установить связь между их строением и фотофизическими свойствами. Цель настоящей работы – исследование особенностей фотофизических (главным образом фотолюминесцентных) свойств окрашенных фотопроводящих матриц в зависимости от природы полимера и строения органического красителя по сравнению с не фотопроводящими полимерами, допированными теми же красителями.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

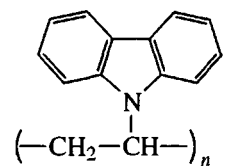
В качестве фотопроводящих полимерных матриц использовали олигомеры ПЭПК [24] с $M = 900$



антраценилглицидилового эфира (ОАГЭ) [25] с $M = 1100$



и полимер ПВК с $M = (6-7) \times 10^3$, $(1-2) \times 10^4$, 7×10^4 и 3×10^5 для ПВК I – ПВК IV соответственно



а в качестве не фотопроводящих полимеров – поливинилбутираль (ПВБ) $M = (7 \times 10^4) - 10^5$, ПВС с $M > 10^5$, ПС с $M = 2.3 \times 10^5$, и ПЭВП [26] с $M = 1.25 \times 10^5$.

Сенсibilизаторами служили полиметиновые красители 1-7 и катионный ксантеновый краситель 8 [27].

полимерные пленки методом термического напыления в вакуумной камере.

Коэффициент поглощения α полимерных пленок определяли в образцах без электропроводящего слоя, сравнивая интенсивность света, прошедшего через этот образец и образец без полимерной пленки на спектрально-вычислительном комплексе КСВИП-23. Облучение полимерных пленок при измерениях ФЛ проводили 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 ($I_{\text{ФЛ}}$) и определяли величину $\delta I_{\text{ФЛ}}$ относительного изменения $I_{\text{ФЛ}}$ в электрическом поле напряженностью E из соотношения $\delta I_{\text{ФЛ}} = (I_{\text{ФЛ}}(0) - I_{\text{ФЛ}}(E))/I_{\text{ФЛ}}(0)$, где $I_{\text{ФЛ}}(E)$ – значение $I_{\text{ФЛ}}$ после включения электрического поля, $I_{\text{ФЛ}}(0)$ – значение $I_{\text{ФЛ}}$ до включения электрического поля. Для этого вначале при выбранной длине волны света возбуждения ФЛ (λ_{irr}) определяли $I_{\text{ФЛ}}(0)$. Затем при непрерывном облучении светом в полимерной пленке создавали электрическое поле, регистрировали изменение во времени интенсивности ФЛ до его нового квазистационарного значения $I_{\text{ФЛ}}(E)$. 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 проводили с помощью ЭВМ, входящей в состав комплекса КСВИП-23. Величину $I_{\text{ФЛ}}$ для каждой длины волны света λ_{irr} определяли как среднее значение из пяти измерений. Значения α и $I_{\text{ФЛ}}$ измеряли для длины волн света в диапазоне 400–1000 нм, в котором находятся длинноволновые полосы поглощения красителей и отсутствует поглощение исследуемых полимеров. Эти измерения выполняли при 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. Для создания электрического поля в образце между коронирующим электродом и электропроводящим слоем SnO_2 образца прикладывается высокое электрическое напряжение (несколько киловольт), что приводит к ионизации газовой смеси в виде коронного разряда над поверхностью

полимерной пленки и равномерному по площади осаждению ионов газа одного знака (например, положительных ионов) на ее свободной поверхности.

Величина напряженности электрического поля, создаваемого в полимерной пленке, зависит от плотности зарядов на поверхности и регулируется величиной электрического напряжения между коронирующим электродом и слоем SnO_2 . Напряженность электрического поля в пленке $\sim 10^8$ В/м. Ее определяли исходя из величины потенциала свободной поверхности полимерной пленки относительно потенциала электропроводящего слоя SnO_2 сразу после выключения напряжения между коронирующим электродом и электропроводящим слоем.

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 осуществляли до проведения цикла экспериментов, точность измерений потенциала поверхности и E составляла не менее 5%. Электронное устройство и измерительный зонд, описанные в работе [2], используются в приборах для голографии и электрографии [2].

В образцах сэндвич-структуры измеряли величину стационарного фототока j в режиме фотосопротивления при положительной полярности электрического напряжения на Al-электроде с помощью запоминающего осциллографа при их облучении со стороны электрода SnO_2 монохроматическим светом с длиной волны $\lambda > 400$ нм в области поглощения красителей и за пределами поглощения полимерной матрицы. Для выбранной полярности электрического напряжения электрические контакты Al и SnO_2 в образцах с ПЭПК и ПВК являются блокирующими [2], что исключает влияние инжекционных токов из контактов на j . В этих экспериментах величину E изменяли в пределах $(2 \times 10^7) - (2 \times 10^8)$ В/м.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Полимерные пленки на основе как фотопроводящих, так и не фотопроводящих полимеров без добавок красителей не поглощают свет в видимой области спектра. При введении в них 1 мас. % исследуемых красителей в названной области появляются интенсивные полосы поглощения. В ФЛ окрашенных пленок наблюдается одна полоса ФЛ

при возбуждении в их полосе поглощения. Контур кривой флуоресценции зеркально подобен контуру полосы поглощения. Значения длины волн максимума поглощения λ_{\max} и ФЛ ($\lambda_{\max}^{\text{ФЛ}}$) окрашенных пленок приведены в таблице. Замена полимерной матрицы ПЭПК на ПВК и ПС существенно не влияет на положение полос поглощения и ФЛ (рис. 1), что является следствием близких значений показателей преломления n_D этих полимеров [24, 26]. Отметим также, что в спектре поглощения красителя 6 наблюдается две полосы, отвечающие поглощению окрашенных форм соответственно аниона 5 и катиона 2. Однако в его спектре ФЛ имеет место только длинноволновое излучение при возбуждении в коротко- и длинноволновую полосы поглощения, свидетельствующее о передаче энергии возбуждения от аниона к катиону.

Как у катионных полиметиновых красителей 1, 1а, 2, 3, так и ксантенового красителя 8 замена матриц ПС, ПВБ, ПВС, ПЭВП на ПЭПК, ОАГЭ и ПВК вызывает усиление ФЛ при возбуждении на коротковолновом краю полосы поглощения красителя. Ни одна из возбуждающих длин волн при этом не попадала в область поглощения полимеров. Эффект усиления ФЛ иллюстрирует рис. 2, где (на примере красителя 1) представлены отношения квантовых выходов ФЛ ϕ в окрашенных фотопроводящих полимерах к величине ϕ в ПС в зависимости от λ_{irr} при регистрации ФЛ на $\lambda_{\max}^{\text{ФЛ}}$. В фотопроводящих пленках с уменьшением λ_{irr} величина ϕ возрастает, проходит через максимум, а затем уменьшается (рис. 2, кривые 1–3). Наибольшая величина ϕ достигается в пленках ПЭПК. Интенсивность люминесценции пропорциональна ин-

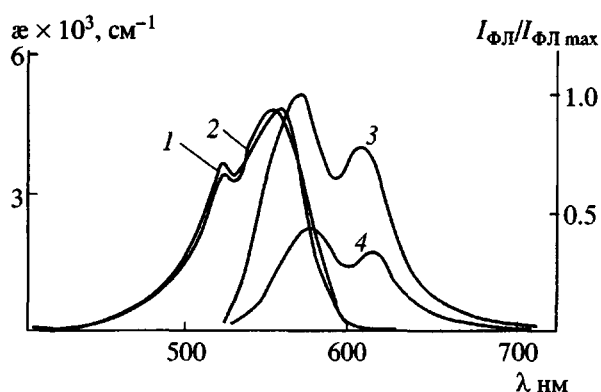


Рис. 1. Спектры оптического поглощения (1, 2) и фотолюминесценции (3, 4) пленок ПЭПК+1 мас. % красителя 1 (1, 3) и ПС+1 мас. % красителя 1 (2, 4).

Спектральные характеристики пленок ПЭПК и ПС с 1 мас. % красителя

Краситель	λ_{\max} , нм, ПЭПК	$\lambda_{\max}^{\text{ФЛ}}$, нм, ПЭПК	λ_{\max} , нм, ПС	$\lambda_{\max}^{\text{ФЛ}}$, нм, ПС
1	565	575	572	585
1а	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		565	
	673	693	680	700
7	535	592	540	603
8	543	557	552	566

тенсивности возбуждающего света, но при этом ϕ не изменяется.

Эффект усиления люминесценции уменьшается при удлинении полиметиновой цепи в ряду катионных красителей 1–3 и при замене ПЭПК на ОАГЭ и ПВК (рис. 3). Этот эффект не наблюдается в полимерных пленках с анионными 4, 5 и нейтральным 7 красителями, но реализуется в

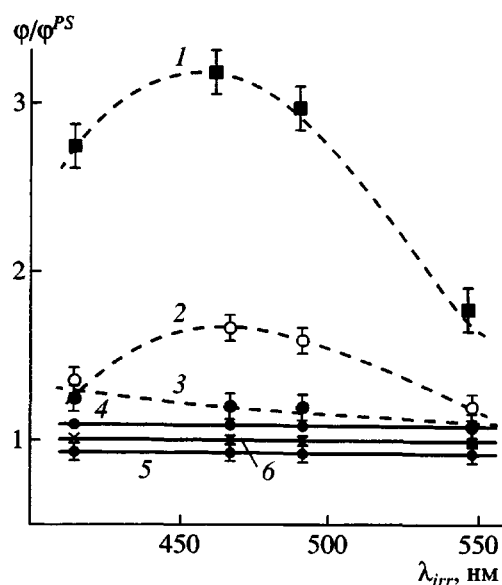


Рис. 2. Зависимость относительного квантового выхода фотолюминесценции пленок ПЭПК (1), ПВК I (2), ПВК IV (3), ПЭВП (4), ПВБ (5), ПВС (6), содержащих 1 мас. % красителя 1, от длины волны света возбуждения λ_{irr} при регистрации люминесценции на $\lambda = 575$ нм.

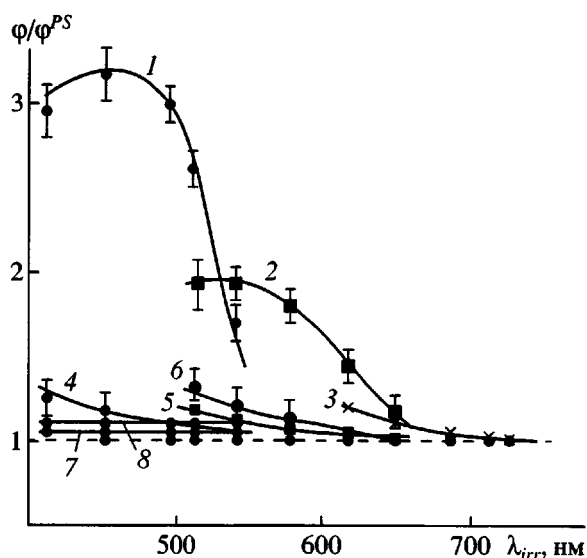


Рис. 3. Зависимость относительного квантового выхода фотолюминесценции пленок ПЭПК (1–3, 6–8), ПВК I (4, 5), содержащих 1 мас. % красителей 1 (1, 4), 2 (2, 5), 3 (3), 6 (6), 5 (7) и 7 (8) от длины волны света возбуждения λ_{irr} при регистрации люминесценции на длине волны света максимума поглощения красителя.

пленках с катион-анионным красителем б в полосе его катиона. Показательно, что у соединения б он проявляется при возбуждении в области поглощения не только катиона, но и аниона. Следовательно, анион не способен усиливать собственную ФЛ в анионном красителе 5, но участвует в ее усилении у катиона цианина б за счет передачи энергии возбуждения в катион-анионной паре. Однако обратим внимание на то, что интенсивность ФЛ катионных красителей в фотопроводящих полимерах зависит от природы аниона Ap^- . Так, при замене аниона BF_4^- на I^- у соединения 1 увеличивается интенсивность ФЛ.

На рис. 4 и 5 представлены зависимости $\delta I_{ФЛ}$ от λ_{irr} для образцов с полимерными пленками, обладающими фотопроводящими свойствами. Абсолютная величина $\delta I_{ФЛ}$ одинакова для всех значений длины волн света ФЛ красителя в пленке. Это означает, что внешнее электрическое поле не оказывает существенного влияния на вид спектральной линии ФЛ, но тушит ее интенсивность. В полимерных пленках ПЭПК, ОАГЭ и ПВК эффект тушения в электрическом поле возрастает при уменьшении λ_{irr} . В образцах с пленками на основе ПС, ПВБ, ПВС и ПЭВП его влияние на ФЛ исследуемых красителей не обнаружено. Электрическое поле не влияет также на ФЛ полимерных пленок с анионными красителями 4 и 5. Отсюда

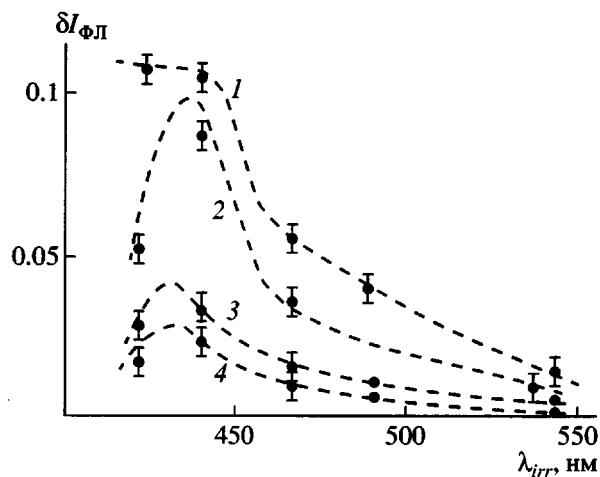


Рис. 4. Зависимость $\delta I_{ФЛ}$ от λ_{irr} в пленках ПЭПК (1), ОАГЭ (2), ПВК I (3), ПВК IV (4), содержащих 1 мас. % красителя 1, при ее регистрации на $\lambda = 575$ нм.

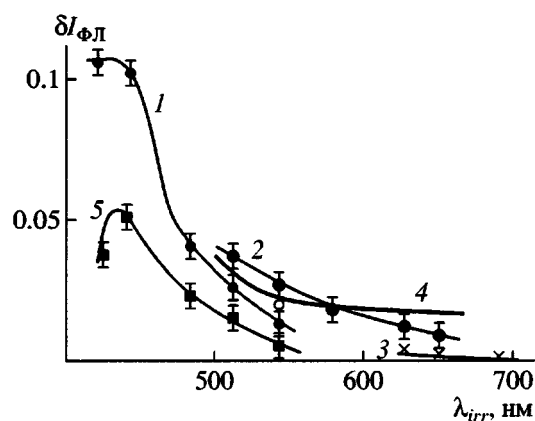


Рис. 5. Зависимость $\delta I_{ФЛ}$ от λ_{irr} в пленках ПЭПК, содержащих 1 мас. % красителя 1 (1), 2 (2), 3 (3), 6 (4) и 7 (5).

можно предположить, что тушение ФЛ внешним электрическим полем так же, как это наблюдалось в работе [28], связано с разделением носителей заряда фотогенерированных электронно-дырочных пар и уменьшением вероятности их излучательной рекомбинации.

В образцах сэндвич-структуры на основе пленок ПС, ПВБ, ПВС и ПЭВП с исследуемыми красителями фотопроводимость не зарегистрирована. Наоборот, в аналогичных образцах ПЭПК, ОАГЭ и ПВК с красителями 1–3, 6–8 наблюдается фотопроводимость при их облучении светом в области поглощения красителей. Зависимость $j(E)$ линейна в координатах $\lg j - E^{1/2}$, так что ее

можно представить аналитическим выражением, часто используемым для описания процессов фотопроводимости в ПЭПК и ПВК [2, 4–7, 9, 10, 29]

$$j \sim \exp\{-(W_{0\text{ФП}} - \beta E^{1/2})/kT_{\text{эф}}\}, \quad (1)$$

где $W_{0\text{ФП}}$ – энергия активации фотопроводимости; β – постоянная, близкая к постоянной Пула–Френкеля; k – постоянная Больцмана; $T_{\text{эф}}^{-1} = T^{-1} - T_0^{-1}$ (T_0 – характеристическая температура, которая для ПЭПК обычно составляет 490 ± 15 К). Найденное в эксперименте значение $\beta = (4.2 \pm 0.1) \times 10^{-5}$ эВ (В/м) $^{-1/2}$ хорошо согласуется с известными литературными данными [2, 4–7, 9, 10, 29]. В образцах сэндвич-структуры с красителем 3 значения j на два 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.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для объяснения полученных результатов проанализируем роль основных возможных механизмов усиления ФЛ органических красителей в пленках фотопроводящих полимеров.

1. Поглощение световой энергии неконтролируемыми примесями и передача энергии возбуждения на молекулы красителя.

2. Влияние адсорбированного кислорода на внутримолекулярную интеркомбинационную конверсию.

3. Двухфотонные процессы поглощения и излучения в окрашенных полимерах.

4. Появление коротковолнового поглощения агрегатов красителей и излучение из их мономерных и агрегированных форм.

5. Различие в ММ полимеров.

6. Поглощение световой энергии эксимерными состояниями ПЭПК, ОАГЭ, ПВК и передача энергии возбуждения от них на молекулы красителя.

7. Излучательная рекомбинация зарядов в фотогенерированных электрон-дырочных парах.

Первый из перечисленных механизмов не может быть определяющим, так как используемый ПЭПК подвергнут специальной химической очистке [24]. Кроме того, увеличение интенсивности ФЛ не зависит от метода его синтеза.

Второй механизм также не является доминирующим, поскольку эффект усиления интенсивности ФЛ проявляется практически в одинаковой степени по отношению к пленкам ПС и ПВС.

Адсорбция кислорода в последнем на несколько порядков меньше, чем в любом из исследуемых полимеров [26]. Наоборот, ПС обладает настолько высокой растворимостью кислорода вследствие большого объема пор, что даже фотохимические реакции с участием триплетов в нем не протекают [1].

Третий механизм не должен иметь место в нашем случае, так как интенсивность света, возбуждающего люминесценцию, слишком мала для реализации нелинейно-оптических процессов в исследуемых полимерах [30].

Четвертый механизм может быть предметом обсуждения, так как для исследуемых красителей в ПС и ПЭВП обнаруживается зависимость спектров поглощения от концентрации красителя. Рост концентрации этих красителей вызывает уширение полосы поглощения и ее небольшой гипсохромный сдвиг [27]. При этом растет интенсивность коротковолнового края полосы поглощения. На ассоциацию исследуемых красителей в этих полимерах указывает также тот факт, что переход от жидких растворов красителей 1–6 в хлористом метиле к полимерным матрицам в ПС и ПЭВП, вопреки теории универсальных взаимодействий, как этого следовало ожидать из большего значения n_D последних [26, 27], сопровождается не батохромным сдвигом, а гипсохромным.

В ПЭПК и ПВБ спектры поглощения соединений 1–6 практически не зависят от концентрации. Переход от жидкого раствора к ПЭПК и ПВБ сопровождается, согласно величинам n_D , закономерным батохромным сдвигом полос поглощения исследуемых красителей. Это свидетельствует о том, что в данных матрицах красители 1–6 преимущественно существуют в мономерном состоянии. Следовательно, если бы агрегация играла доминирующую роль в изменении интенсивности ФЛ исследуемых красителей, то тогда в ПЭПК и ПВБ они обладали бы близкой люминесцентной способностью.

Роль пятого механизма может быть обусловлена тем, что рост ММ полимера сопровождается уменьшением его диэлектрической постоянной [26], а следовательно, увеличением вероятности образования контактных ионных пар солеобразных красителей [27]. У этих пар в дезактивации их возбужденного состояния, в отличие от сольватированных ионов, может эффективно участвовать даже неокрашенный противоион [31]. Влияние ММ наиболее явно можно проследить в

гомологическом ряду карбазолилсодержащих полимеров. Мономерные звенья ПВК I – ПВК IV идентичны по их химическому строению. У ПЭПК оно несколько отличается от ПВК в насыщенном углеводородном радикале, что существенно не изменяет ММ карбазолильного фрагмента. Следовательно, обнаруженное ослабление эффекта усиления ФЛ в ряду ПЭПК, ПВК I – ПВК IV может быть связано с увеличением ММ полимера. Поскольку молекулярная масса ПС, ПВБ, ПВС и ПЭВП значительно больше, чем у ПЭПК и ПВК I, можно предположить, что это обстоятельство главным образом обуславливает снижение люминесцентной способности при переходе от ПЭПК к ПВК IV. Различие в ММ этих двух групп полимеров, естественно, вносит вклад в дезактивацию возбужденных состояний красителей. Однако он не должен быть доминирующим, так как в ПВК IV, несмотря на то, что его ММ больше, чем ММ каждого из исследуемых не фотопроводящих полимеров, красители 1–3 и 6, 8 люминесцируют сильнее, чем в последних.

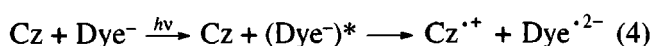
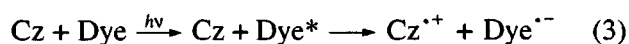
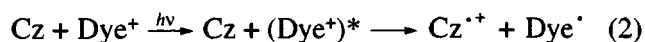
Шестой механизм привлечен к рассмотрению из-за того, что в пленках ПЭПК и ПВК существуют мало интенсивные электронные переходы за красной границей поглощения в области длины волн излучения света $\lambda > 400$ нм, которые приписываются эксимерным состояниям. В частности, для использованного нами ПЭПК в работе [32] обнаружено такое состояние, которое при низких температурах характеризуется полосой ФЛ с максимумом вблизи $\lambda \sim 400$ нм. Однако эксимерные состояния существуют и в пленках ПВК [28, 29], но относительные величины ϕ катионных красителей в пленках ПЭПК значительно больше, чем в пленках ПВК с этими же красителями.

Для выяснения возможности реализации седьмого механизма сравним между собой зависимости величины ϕ и изменения интенсивности ФЛ в электрическом поле от λ_{irr} (рис. 2 и 4). Это позволяет предположить существование корреляции между эффектом усиления интенсивности ФЛ, фотопроводимости и эффектом тушения в электрическом поле.

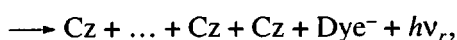
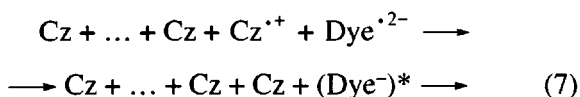
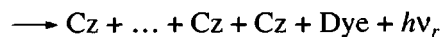
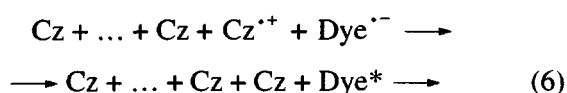
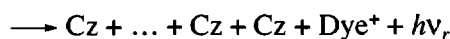
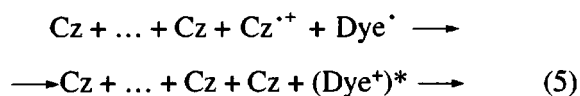
Линейность зависимостей $\lg j$ от $E^{1/2}$, близость значения коэффициента β в выражении (1) теоретическому значению постоянной Пула–Френкеля, возможность использования этого выражения для описания зависимостей j от E в исследованных пленках ПЭПК, ОАГЭ, ПВК позволяют использовать разработанные ранее модели фотогенерации и транспорта носителей заряда в ПВК и ПЭПК [7, 9, 10]. Согласно этим модельным представлениям, фотогенерация зарядов из центров

фотогенерации, которыми являются молекулы красителя, протекает в две стадии.

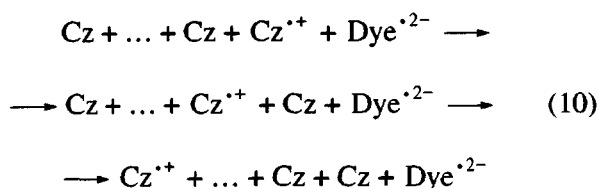
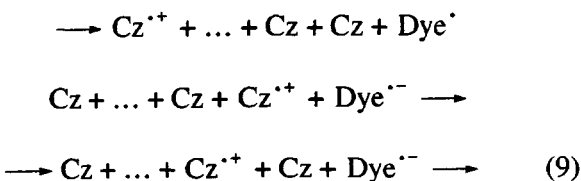
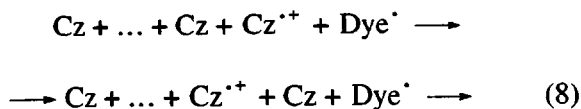
На первой стадии фотогенерации после поглощения молекулой красителя (Dye) кванта света с энергией $h\nu$ образуется геминальная электрон-дырочная пара. У всех исследуемых красителей, независимо от знака заряда их ионов, верхняя занятая молекулярная орбиталь занята двумя электронами. При возбуждении красителя эти электроны распариваются вследствие перехода одного из них на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь. Наличие неспаренных электронов резко повышает реакционную способность иона красителя в S_1 -состоянии. Поэтому возбужденный краситель (Dye*) может захватить валентный электрон из молекул ПЭПК, ОАГЭ и ПВК с образованием геминальной пары зарядов. В состав пары входят дырка, которой в ПВК и ПЭПК соответствует катион-радикал ($Cz^{\cdot+}$) карбазола (Cz), и электрон, захваченный из молекулы полимера. В случае катионных красителей 1–3, 8 и катион-анионного 6 образуется нейтральный радикал Dye \cdot , мероцианина 7 – анион-радикал Dye \cdot^- и анионных красителей 4,5 – дианион-радикал Dye \cdot^{2-} . Это позволяет представить процесс образования геминальной электрон-дырочной пары в допированных пленках ПВК, ПЭПК соответствующими реакциями с переносом электрона



На второй стадии фотогенерации дырка либо рекомбинирует с электроном в этой же молекуле красителя, в которой она родилась (геминальная рекомбинация)



либо удаляется от электрона посредством переходов между соседними Cz (диссоциация пары на свободные носители заряда)



При рекомбинации зарядов по схемам (5)–(7) валентный электрон с нейтральной Dye^{\cdot} или отрицательно заряженных форм красителя $Dye^{\cdot-}$ и $Dye^{\cdot 2-}$ может переходить на $Cz^{\cdot+}$, и при этом образуются возбужденные формы красителя соответственно $(Dye^{\cdot+})^*$, Dye^* , $(Dye^{\cdot-})^*$. После релаксации возбужденного состояния с выделением энергии $h\nu$, эта молекула красителя вновь может поглотить квант света и участвовать в фотогенерации. В результате диссоциации электрон-дырочной пары по схемам (8)–(10) ослабляется электростатическое взаимодействие дырки с электроном, локализованным в Dye^{\cdot} , $Dye^{\cdot-}$ или $Dye^{\cdot 2-}$. С ростом E вероятность диссоциации пары и, следовательно, величина j увеличиваются в соответствии с выражением (1), а вероятность геминальной рекомбинации и интенсивность рекомбинационной люминесценции уменьшаются.

Принимая во внимание электростатические силы взаимодействия между зарядом иона и свободного электрона, можно ожидать, что в ряду катионный, нейтральный и анионный краситель вероятность захвата электрона будет резко уменьшаться. Она должна уменьшаться еще и потому, что образование нейтрального радикала (реакция (2)), анион-радикала (реакция (3)) и дианион радикала (реакция (4)) соответственно в названном ряду красителей связано с увеличением затрат энергии на разделение зарядов в этой по-

следовательности. Поэтому анионные красители оказались не способными акцептировать валентный электрон из ПЭПК, ОАГЭ и ПВК, вследствие чего пленки на их основе не обладают фотопроводимостью. Нейтральный мероцианин 7 уже в большей степени способен к захвату электрона. Это проявляется в возникновении фотопроводимости. Однако данный эффект еще недостаточен для усиления ФЛ.

Известно [2, 33], что способность красителей к фотогенерации электрон-дырочных пар в карбазолилсодержащих полимерах определяется соотношением энергий валентных орбиталей красителя и карбазола. Эта закономерность прослеживается и на примере исследуемого ряда красителей. Так, с удлинением полиметиновой цепи в ряду катионных красителей 1–3 энергии ВЗМО и НВМО сближаются [27], а разница энергий ВЗМО красителя и карбазола уменьшается и может быть даже отрицательной. Поэтому при замене соединения 1 на соединения 2 и 3 фотопроводимость пленок ПЭПК, ОАГЭ и ПВК уменьшается.

Отличие полимерной матрицы ПЭПК от ПВК и ОАГЭ состоит еще и в том, что именно в ней наблюдается наибольший эффект усиления ФЛ катионных красителей, а также наличие высокотемпературной рекомбинационной люминесценции носителей зарядов [32], образовавшихся в результате фотогенерации из указанных красителей. При этом оба эффекта одинаково изменяются с уменьшением длины волны возбуждающего света. Как и в работе [32], можно предположить, что обсуждаемые особенности связаны с молекулярной подвижностью карбазолильных групп ПЭПК и с наличием в ПЭПК преддимерных электронных состояний (ловушек), способных к захвату фотогенерированных дырок. Рекомбинация таких дырок, термически освободившихся из ловушек, при аннигиляции электрон-дырочных пар носит излучательный характер.

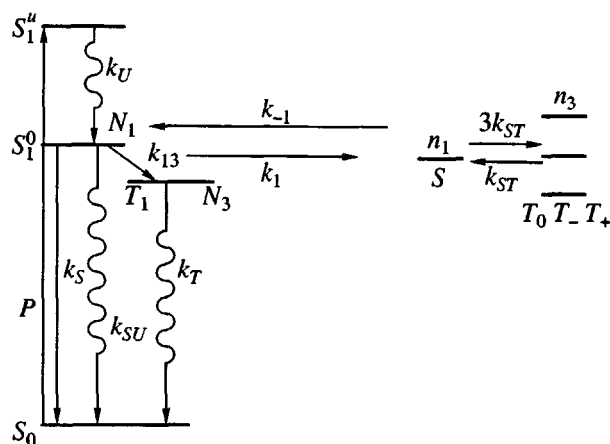
Возникновение ловушек в ПЭПК связано с природой не только полимера и окрашенного катиона красителя, но и его аниона [32]. С этим согласуется обнаруженная в настоящей работе зависимость степени усиления ФЛ от природы Ap^- , например у красителей 1 и 1а. Такие ловушки появляются в процессе фотогенерации носителей заряда, существуют только в заполненном состоянии и образуются в результате доворота карбазолильных групп ПЭПК, входящих в состав преддимерных состояний вблизи Ap^- , при фотогенерации на эти карбазолильные группы дырки из центра фотогенерации. Образование этой ло-

вушки, захват носителя заряда на ловушку, разрушение ловушки и освобождение носителя заряда происходит 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 групп (β -релаксация).

Таким образом, появится заполненная димерная ловушка для дырок, а дефицит энергии для ее образования при данной температуре восполнен поляризацией среды, локализованной дыркой и электростатическим взаимодействием этой дырки с An^- . В процессе рекомбинации или диссоциации дырка покинет ловушку, но при этом произойдет распад димера посредством разворота карбазолильных групп, и из димерного состояния вновь образуется преддимерное, но уже пустое состояние. Возрастание интенсивности рекомбинационной люминесценции в ПЭПК с катионными красителями при уменьшении длины волны света возбуждения видимо определяется увеличением вероятности захвата фотогенерированных дырок на описанные выше ловушки с уменьшением λ_{irr} . Так как усиление ФЛ и эффект тушения во внешнем электрическом поле катионных красителей возрастает при замене полимерной матрицы ПВК на ОАГЭ и ПЭПК (рис. 4), можно предположить, что описанный тип ловушек есть и в пленках на основе ОАГЭ, в которых антраценильные группы имеют такую же высокую подвижность, как и карбазолильные группы в ПЭПК. Это связано с тем, что ОАГЭ и ПЭПК имеют более длинную основную цепь по сравнению с ПВК, а антраценильные и карбазолильные группы присоединены к ней не непосредственно, как в ПВК, а через мостиковые группы CH_2 и $\text{O}-\text{CH}_2$ соответственно.

Для проверки предположения об аддитивности ФЛ катионных красителей и рекомбинационной люминесценции аннигилирующих электрон-дырочных пар в фотопроводящих пленках был проведен численный анализ кинетической модели фотовозбуждения молекул красителя в полимерных матрицах. Зачастую [34] в молекулах красителя излучательными являются разрешенные переходы между состояниями S_1 и S_0 , а переходы между T_1 и S_0 – безызлучательные. Для пояснения

взаимозависимости процессов фотогенерации электрон-дырочных пар и усиления интенсивности ФЛ воспользуемся модернизированной схемой, предложенной в работе [35]



Здесь P – эффективность фотовозбуждения молекул красителя из основного синглетного состояния S_0 в возбужденное синглетное S_1^u состояние; N_1 , N_3 – концентрации молекул красителя соответственно в нижних синглетном S_1^0 и триплетном T_1 возбужденных состояниях; n_1 , n_3 – концентрации электрон-дырочных пар соответственно в синглетном S и трех триплетных состояниях (T_0 , T_- , T_+) [13, 36]; k_U – константа скорости внутренней конверсии $S_1^u - S_0$; k_S – константа скорости излучательного перехода $S_1^0 - S_0$; k_{SU} – константа скорости безызлучательного перехода $S_1^u - S_0$; k_T – константа скорости безызлучательного перехода $T_1 - S_0$; k_{13} – константа скорости внутримолекулярной интерконверсии $S_1^0 - T_1$; k_1 – константа скорости образования электрон-дырочной пары, в которых дырки захватываются на ловушки; k_{-1} – константа скорости излучательной рекомбинации зарядов в электрон-дырочной паре; k_{ST} – константа скорости спиновой конверсии электрон-дырочной пары.

Отметим, что обычно при исследованиях фотопроводимости тонких пленок ПВК, ПЭПК с малой концентрацией допанта (не более 1%) наблюдается линейная зависимость фототока от интенсивности возбуждающего света. Поэтому в рассматриваемой схеме можно не учитывать процессы объемной рекомбинации свободных электронов и дырок, а рассматривать рекомбинацию

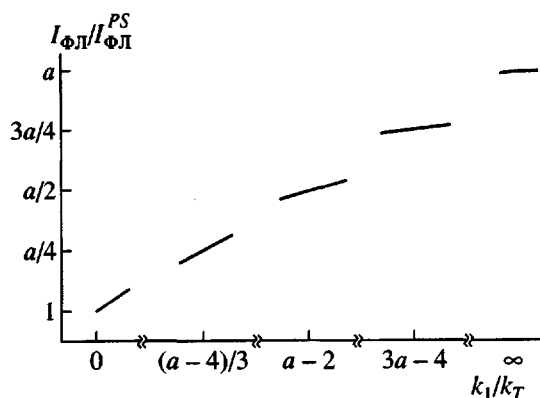


Рис. 6. Зависимость $I_{\text{ФЛ}}/I_{\text{ФЛ}}^{\text{PS}}$ от k_1/k_T , рассчитанная по формуле (16).

зарядов только в геминальных парах. Этой схеме соответствует система кинетических уравнений

$$dN_1/dt = P + k_{-1}n_1 - (k_S + k_{13} + k_{SU} + k_1)N_1 \quad (11)$$

$$dN_3/dt = k_{13}N_1 - (k_T + k_1)N_3 \quad (12)$$

$$dn_1/dt = k_1N_1 + k_{ST}n_3 - (k_{-1} + 3k_{ST})n_1 \quad (13)$$

$$dn_3/dt = k_1N_3 + 3k_{ST}n_1 - k_{ST}n_3 \quad (14)$$

Для стационарного случая $dN_1/dt = dN_3/dt = dn_1/dt = dn_3/dt = 0$ из соотношений (11)–(14) трудно получить, что интенсивность ФЛ

$$I_{\text{ФЛ}} - k_S N_1 = P k_S / \{ (k_S + k_{SU}) + k_{13} / (1 + k_1/k_T) \} \quad (15)$$

Отношение $I_{\text{ФЛ}}$, когда есть фотогенерация электрон-дырочных пар, к $I_{\text{ФЛ}}^{\text{PS}}$, когда фотогенерация отсутствует, можно определить по соотношению

$$I_{\text{ФЛ}}/I_{\text{ФЛ}}^{\text{PS}} = a(1 + k_1/k_T)/(a + k_1/k_T), \quad (16)$$

где $a = 1 + k_{13}/(k_{SU} + k_S)$. Из выражения (16) следует, что усиление интенсивности ФЛ должно наблюдаться при увеличении k_1/k_T . Действительно, этот вывод подтверждает характер зависимости

$I_{\text{ФЛ}}/I_{\text{ФЛ}}^{\text{PS}}$ от k_1/k_T , представленный на рис. 6. Проведенный анализ кинетической модели указывает на то, что обнаруженный нами эффект усиления ФЛ при замене не фотопроводящих полимеров на фотопроводящие обусловлен в основном способностью красителей к фотогенерации электрон-дырочных пар. Это происходит из-за того, что концентрация N_1 возбужденных молекул красителя пополняется в результате геминальной рекомбинации зарядов, образовавшихся из не люминесцирующих возбужденных состояний краси-

теля с концентрацией N_3 . В не фотопроводящих полимерах закрыт канал перераспределения концентраций возбужденных состояний красителя из состояний с концентрацией N_3 в состояния с концентрацией N_1 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ванников А.В., Гришина А.Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М.: Наука, 1984.
2. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников. Киев: Лыбидь, 1994.
3. Organic Electroluminescent Materials and Devices / Ed. by Miyata S., Nalwa H.S. Amsterdam: Gordon and Breach, 1997.
4. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалева Г.С. Радиационная электрофизика органических диэлектриков. М.: Энергоатомиздат, 1989.
5. Мьельников В.С. Фотопроводимость полимеров. Л.: Химия, 1990.
6. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсибилизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980.
7. Melz P.J. // J. Chem. Phys. 1972. V. 5. № 4. P. 1694.
8. Onsager L. // Phys. Rev. 1938. V. 54. № 5. P. 554.
9. Pope M., Swenberg C.E. Electronic Processes in Organic Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1982.
10. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Organic Photoreceptors for Imaging Systems. New York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker, 1993.
11. Соколик И.А., Франкевич Е.Л. // Успехи физ. наук. 1973. Т. 111. № 2. С. 261.
12. Франкевич Е.Л. // Химия высоких энергий. 1980. Т. 14. № 3. С. 195.
13. Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 55. № 1. С. 3.
14. Румянцев Б.М., Балабанов Е.И., Букин Ю.И., Семенова Л.В., Юдина Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 11. С. 2545.
15. Kadyrov D.I., Rumyantsev V.M., Sokolik I.A., Frankevich E.L. // Polym. Photochem. 1982. V. 2. № 4. P. 232.
16. Гришина А.Д., Ванников А.В., Гольдман З.П., Теодорадзе М.Г., Дегутис Ю.А. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 7. С. 960.
17. Ванников А.В., Гришина А.Д., Новиков С.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 107.
18. Ванников А.В., Херхольд Х.Х., Гришина А.Д., Мальцев Е.И. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 2. С. 128.

19. *Ищенко А.А.* // Квантовая электроника. 1994. Т. 21. № 6. С. 513.
20. *Давиденко Н.А., Ищенко А.А.* // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. № 4. С. 629.
21. *Давиденко Н.А., Ищенко А.А.* // Докл. НАН Украины. 1998. № 9. С.84.
22. *Davidenko N.A., Ishchenko A.A.* // Adv. Mater. Opt. Electron. 1998. V. 8. P. 201.
23. *Мальцев Е.И., Лытенко Д.А., Шапиро Б.И., Брусенцева М.А., Лунина Е.В., Берендяев В.И., Котов Б.В., Ванников А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 9. С. 1480.
24. *Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е.* Химия мономеров на основе карбазола. Новосибирск: Наука, 1995.
25. *Гетманчук Ю.П., Ицковская И.Н., Усов Д.Г., Соколов Н.И.* // Теорет. и эксперим. химия. 2001. Т. 37. № 1. С. 8.
26. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
27. *Ищенко А.А.* Структура и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наукова думка, 1994.
28. *Pochan J.M., Hinman D.F., Nash R.* // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 10. P. 4115.
29. *Klopper W.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 2337.
30. *Безродный В.И., Ищенко А.А.* // Квантовая электроника. 2000. Т. 30. № 12. С. 1043.
31. *Demchuk M.I., Ishchenko A.A., Mikhailov V.P., Avdeeva V.I.* // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 144. № 1. P. 99.
32. *Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кадацук А.К., Кувшинский Н.Г., Остапенко Н.И., Скрышевский Ю.А.* // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. С. 203.
33. *Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G.* // J. Inf. Rec. Mats. 1993. V. 21. P. 185.
34. *Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М.* Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972.
35. *Davidenko N.A., Ishchenko A.A.* // Chem. Phys. 1999. V. 247. P. 237.
36. *Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 15. P. 6507.

The Photoluminescence of Organic Dye-Doped Polymers

Yu. P. Getmanchuk*, N. A. Davidenko*, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko**,
L. I. Kostenko***, N. G. Kuvshinskii*, S. L. Studzinskii*, and V. G. Syromyatnikov***

**Shevchenko National University,
Kiev, Vladimirskaya ul. 64, Kiev, 01033 Ukraine*

***Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
ul. Murmanskaya 5, Kiev, 02094 Ukraine*

****Litvinenko Institute of Physicoorganic and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
ul. R. Lyuksemburg 70, Donetsk, 83114 Ukraine*

Abstract—The photoluminescence of photoconducting polymer films prepared from anthracenyl glycidyl ether, poly(N-эпохупропилкарбазол), and poly(N-винилкарбазол) were studied. The results were compared with the photoluminescence of non-photoconducting polymers (PS, PVA, PE, and polyvinylbutyral). The polymers were doped with cationic, anionic, and neutral organic dyes. It was found that the relative quantum yield of photoluminescence in photoconducting films is higher than that in the nonconducting ones. The magnitude of the effect was maximal for poly(N-эпохупропилкарбазол). A photoluminescence rise was enhanced by the decreasing excitation wavelength and increasing energy of the higher occupied molecular orbital of a dye. The effect correlates with the photoconductivity growth and the quenching action of an external electric field on the photoluminescence and recombination luminescence intensity. A kinetic model for the photoluminescence enhancement effect due to the contribution of recombination luminescence in photogenerated electron-hole pairs was proposed. The specific features of the structure of photoconducting polymers favoring the generation and recombination of these pairs were analyzed.