

Ю.А. СКРИШЕВСЬКИЙ, О.Ю. ВАХНІН

Інститут фізики НАН України

(Просп. Науки, 46, Київ 03028; e-mail: skrysh@iop.kiev.ua)

**ПОРІВНЮВАННЯ ЕФЕКТИВНОСТЕЙ  
ПЕРЕНОСУ ЕНЕРГІЇ ЗБУДЖЕННЯ СИНГЛЕТНИМИ  
І ТРИПЛЕТНИМИ ЕКСИТОНАМИ  
В КАРБАЗОЛІЛВМІСНИХ ПОЛІМЕРАХ**

УДК 535.37

Досліджені спектри люмінесценції чистих плівок полі-*N*-епоксипропілкарбазолу (PEPC), полі-*N*-епоксипропіл-3,6-діхлоркарбазолу (DCIPEPC) і полі-*N*-епоксипропіл-3,6-дібромкарбазолу (DBrPEPC) та з домішкою біс[2-(2'-бензотієніл)-піридинато-*N,C*<sup>3'</sup>](ацетилацетонату) іридію ( $Vtp_2Ir(acac)$ ), плівок полістиролу (PS) з домішкою  $Vtp_2Ir(acac)$ , а також плівок PEPC з двома домішками – бензофенону і  $Vtp_2Ir(acac)$ . Зазначені полімери перспективні для практичного використання в оптоелектронних пристроях. Визначено, що у PEPC енергія збудження переносилася як синглетними екситонами шляхом міграції і далекодіючої диполь-дипольної взаємодії, так і триплетними через міграцію і короткодіючу обмінну електронну взаємодію, а у випадку DBrPEPC, який лише фосфоресціював – тільки триплетними екситонами. Встановлено, що квантовий вихід сенсibilізованої фосфоресценції молекул  $Vtp_2Ir(acac)$  в матриці карбазолілвмісного полімеру нижчий, ніж при прямому їх збудженні в матриці PS, при цьому в PEPC він був, відповідно, у три і п'ять разів вище, ніж у DCIPEPC і DBrPEPC. Показано, що після трансформації молекулами бензофенону частини синглетних екситонів PEPC у триплетні, інтенсивність сенсibilізованої фосфоресценції  $Vtp_2Ir(acac)$  зменшувалась. Зроблено висновок про те, що в процесі міграції частина синглетних і триплетних екситонів локалізувалася в хвостових енергетичних станах, і, крім того, частина триплетних екситонів захоплювалася продуктами окислення полімеру.

**Ключові слова:** карбазолілвмісні полімери, сенсibilізована фосфоресценція, перенос енергії, синглетні і триплетні екситони.

**1. Вступ**

Фотопровідні розчинні полімери надзвичайно перспективні для практичного використання в ролі основи світлодіодів [1–7] і кольорових дисплеїв [8–9]. Це пов'язано з можливістю нанесення шарів безпосередньо з розчинів – шляхом поливу, а також високотехнологічними методами струминного [7] і трафаретного [5, 8] друку, що значно знижує собівартість виробів порівняно з використан-

ням органічних сполук низької молекулярної маси, які наносять вакуумним напилюванням [10]. Актуальною є розробка полімерних світлодіодів “білого” світла, наприклад, для підсвічування рідкокристалічних дисплеїв, або як джерел освітлювання. Щоби отримати “біле” світло, необхідно змішати три кольори – червоний, зелений і синій, або два – жовтий і червоний. Для цього у провідний полімер, який випромінює синє або більш короткохвильове світло, вводять флуоресціюючі або фосфоресціюючі домішки [1, 2, 5].

© Ю.А. СКРИШЕВСЬКИЙ, О.Ю. ВАХНІН, 2018

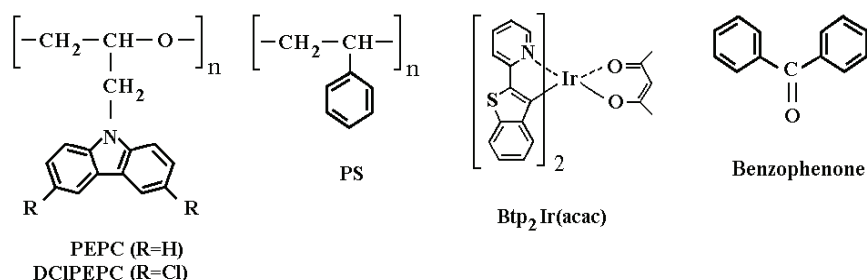


Рис. 1. Хімічні формули досліджуваних полімерів і домішок

Зі статистичного аналізу [11] випливає, що 3/4 екситонів, які утворюються при рекомбінації інжектованих носіїв заряду, є триплетними. Якщо не вжити спеціальних заходів, то при кімнатній температурі вони гинуть безвипромінювально. Тому для підвищення квантової ефективності світлодіодів пропонувалося вводити в випромінюючий шар фосфоресцюючі домішки (так звані триплетні емітери), такі як металопорфірини і органічні комплекси важких металів [2–6, 11–13]. Завдяки сильній спін-орбітальній взаємодії, індукованій атомом металу, в цих молекулах значно збільшується квантовий вихід фосфоресценції ( $\Phi_{\text{Ph}}$ ). Наприклад, для твердого розчину  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  в 4,4'-біс(*N*-карбазоліл)-дифенілі при кімнатній температурі  $\Phi_{\text{Ph}} = 0,51$  [3]. Окрім того, як основу активних шарів пропонувалося [12] використовувати сполуки, при збудженні яких з високою ймовірністю відбувається інтеркомбінаційна конверсія  $S_1 \rightarrow T_1$  (з першого збудженого синглетного  $S_1$ -стану в триплетний  $T_1$ ) з наступним переносом триплетних екситонів на триплетний емітер.

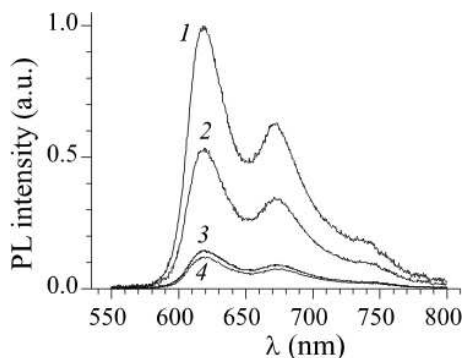
Мета роботи – порівняти ефективності переносу енергії електронного збудження синглетними і триплетними екситонами на триплетний емітер в РЕРС. Фотофізичні властивості цього полімеру дуже близькі до полі-*N*-вінілкарбазолу [14], який часто використовують як основу полімерних світлодіодів [1, 2, 4–7]. Для цього ми виміряли спектри люмінесценції і визначили величини квантових виходів флуоресценції ( $\Phi_{\text{F1}}$ ) і  $\Phi_{\text{Ph}}$  чистих плівок РЕРС і його дігалогенпохідних – DCIPEPC та DBrPEPC, виміряли  $\Phi_{\text{Ph}}$  молекули  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  в плівках полістиролу (PS) і карбазолілвмісних полімерів, а також дослідили спектри плівок РЕРС з двома домішками –  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  і бензофенону. Хімічні формули полімерів і домішок наведені на рис. 1.

## 2. Методика експерименту

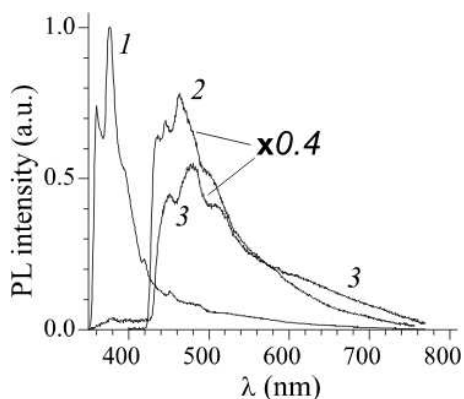
Полімер PS отримали від фірми BASF (Німеччина), полімери РЕРС, DCIPEPC і DBrPEPC з Всеосоюзного науково-дослідного інституту електрофотографії (Вільнюс), препарати  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  і бензофенону – від фірм American Dye Source Inc. (США) і Sigma-Aldrich, відповідно. Полімери і домішки розчиняли роздільно у тетрагідрофурані (концентрація полімеру  $C = 5\text{--}10$  мас.%), потім змішували і витримували декілька годин при кімнатній температурі. Плівки товщиною 20–30 мкм наносили шляхом поливу розчинів на підкладки з плавленого кварцу і висушували при кімнатній температурі. Спектри люмінесценції збуджували випромінюванням ртутної лампи високого тиску ДРШ-250-3 через скляний абсорбційний фільтр для групи ліній  $\lambda_{36} = 313$  нм і вимірювали на спектрометрі СДЛ-1. Для низькотемпературних вимірів використовували оптичний гелієвий кріостат з системою автоматичного регулювання і стабілізації температури, які розроблені і виготовлені в Інституті фізики НАН України. Абсолютну величину  $\Phi_{\text{F1}}$  при  $T = 295$  К ми визначали порівнянням інтегральних інтенсивностей флуоресценції (ФЛ) зразка і розчину трі-*p*-толіламіну ( $C = 10^{-4}$  М) у толуолі, для якого  $\Phi_{\text{F1}} \approx 0,045$  [15]. При температурі  $T = 5$  К величину  $\Phi_{\text{F1}}$  отримували з порівняння інтегральних інтенсивностей ФЛ зразка, виміряних при 295 і 5 К. Значення  $\Phi_{\text{F1}}$  і  $\Phi_{\text{Ph}}$  для DCIPEPC і DBrPEPC визначали відносно  $\Phi_{\text{F1}}$  плівки РЕРС при  $T = 5$  К. Точність вимірювань становила  $\pm 10\%$ .

## 3. Експериментальні результати

Як відомо [16], фосфоресценція (ФС) молекули  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  виникала внаслідок випромінювального переходу з триплетного стану  $^3\text{LC}(\text{btp}$



**Рис. 2.** Спектри ФС ( $T = 295$  К,  $\lambda_{\text{зб}} = 313$  нм) плівок PS (крива 1), PERC (крива 2), DCIPERC (крива 3) і DBrPERC (крива 4) з домішкою  $\text{Vtr}_2\text{Ir}(\text{асас})$  (концентрація  $C = 3$  мас.%), які виміряні за однакових умов збудження і реєстрації



**Рис. 3.** Спектри люмінесценції ( $T = 5$  К,  $\lambda_{\text{зб}} = 313$  нм) плівок PERC (крива 1), DCIPERC (крива 2) і DBrPERC (крива 3), які виміряні за однакових умов збудження і реєстрації

**Таблиця 1.** Значення  $\Phi_{\text{F1}}$  і  $\Phi_{\text{Ph}}$  чистих плівок PERC, DCIPERC і DBrPERC при  $T = 5$  і  $295$  К

Полімер	$T = 5$ К		$T = 295$ К
	$\Phi_{\text{F1}}$	$\Phi_{\text{Ph}}$	$\Phi_{\text{F1}}$
PERC	0,22	$0,70 \cdot 10^{-2}$	0,11
DCIPERC	0,01	0,12	0,007
DBrPERC	0	0,15	0

$\pi\pi^*)/{}^3(\text{MLCT-d}\pi^*)$  в основний. Цей триплетний стан утворювався при змішуванні  ${}^3(\text{btp}-\pi\pi^*)$ -стану, що центрувався на (btp)-ліганді ( ${}^3\text{LC}$ -стан), і стану з переносом заряду з  $5d$ -орбіталі атому іри-

дію на  ${}^3\pi^*$ - орбіталь (btp)-ліганду ( ${}^3\text{MLCT}$ -стан). Завдяки сильній спин-орбітальній взаємодії, що індукована атомом іридію,  $T_1$ -стан змішувався з розташованими вище синглетними станами, і ймовірність інтеркомбінаційної конверсії  $S_1 \rightarrow T_1$  становила 100%, а сама молекула випромінювала лише ФС [16, 17]. При кімнатній температурі спектр ФС розчину  $\text{Vtr}_2\text{Ir}(\text{асас})$  у PS ( $C = 3$  мас.%) складався з трьох смуг з максимумами  $\lambda_{\text{max}} \approx 618, 670$  і  $740$  нм (рис. 2, крива 1). При заміні PS на PERC і його дігалогензаміщені аналоги положення максимумів ФС не змінювалося, але їхня інтенсивність істотно зменшувалася (рис. 2, криві 2–4), і квантові виходи становили  $\Phi_{\text{Ph}} \approx 0,50, 0,27, 0,08$  і  $0,05$  у матрицях PS, PERC, DCIPERC і DBrPERC, відповідно.

Спектри люмінесценції PERC і його дігалогензаміщених аналогів при  $T = 5$  К наведені на рис. 3. У спектрі плівки PERC можна виділити три смуги ФЛ з  $\lambda_{\text{max}} \approx 360, 375$  і  $390$  нм, та структурний спектр ФС з початком при  $\lambda_{\text{max}} = 419$  нм (крива 1), які зумовлені переходами  $S_1 \rightarrow S_0$  та  $T_1 \rightarrow S_0$ , відповідно, в бічних карбазолільних групах [18]. При переході від PERC до його дігалогензаміщених аналогів відбувалися істотні зміни у будові спектрів і їх кількісних характеристиках. А саме, малоінтенсивна ФЛ плівки DCIPERC складалася з трьох смуг з максимумами при  $\sim 380, \sim 395$  і  $\sim 415$  нм, DBrPERC взагалі не флуоресціював, а структурні спектри ФС цих полімерів починалися смугами при  $\lambda_{\text{max}} \approx 450$  і  $435$  нм, відповідно (криві 2 і 3). Окрім структурного спектра, в плівках PERC і його дігалогензаміщених аналогів спостерігалася широка безструктурна смуга ФС в зеленій області при  $\lambda_{\text{max}} \approx 500$  нм. Ця смуга належала продуктам окислення, які завжди присутні у карбазолільмісних полімерах [19, 20]. Після введення у бічні карбазолільні групи PERC двох атомів хлору  $\Phi_{\text{F1}}$  зменшувався в 20 разів, а  $\Phi_{\text{Ph}}$  майже в стільки разів зростає. Водночас, після заміни атомів хлору на атоми бромів  $\Phi_{\text{F1}}$  падав до нуля, проте  $\Phi_{\text{Ph}}$  збільшувався тільки на 25% (табл. 1). Вказані зміни  $\Phi_{\text{F1}}$  і  $\Phi_{\text{Ph}}$  пов'язані зі збільшенням імовірності інтеркомбінаційних переходів  $S_1 \rightarrow T_1$  і  $T_1 \rightarrow S_0$  під впливом внутрішніх важких атомів галогенів [21]. При підвищенні температури до кімнатної величини  $\Phi_{\text{F1}}$  зменшувалися приблизно вдвічі, а  $\Phi_{\text{Ph}}$  падав до нуля. Відзначимо, що приведені в табл. 1 дані про відносну зміну  $\Phi_{\text{F1}}$  в ряду

PEPC, DCIPEPC, DBrPEPC якісно узгоджувалися з літературними даними [22] для розчинів карбазолу і його дігалогензаміщених аналогів.

Полімер PS не поглинає світло в області  $\lambda = 313$  нм, тому  $T_1$ -стан  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  заселявся тільки внаслідок інтеркомбінаційної конверсії  $S_1 \rightarrow T_1$  після прямого фотозбудження його молекул. В свою чергу, у матрицях PEPC і його дігалогензаміщених аналогів ФС домішки при вказаній концентрації в основному збуджувалась в результаті переносу енергії від матриці [20]. Величина відношення  $\Phi_{\text{Ph}}$  молекули  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  при збудженні через матрицю карбазолілімнісного полімеру до  $\Phi_{\text{Ph}}$  цієї молекули в PS (тобто при прямому збудженні) може служити мірою ефективності переносу енергії від основи до домішки. Полімер PEPC флуоресціював і фосфоресціював, тому енергія збудження переносилася як синглетними, так і триплетними екситами. На противагу PEPC, полімер DBrPEPC лише фосфоресціював і, як було встановлено у попередніх роботах [20, 23], енергія збудження переносилася тільки триплетними екситами. Оскільки в PEPC  $\Phi_{\text{Ph}}$  молекули  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  більші ніж у п'ять разів вище, ніж у DBrPEPC, можна припустити, що в PEPC ефективність переносу енергії синглетними екситами вище, ніж триплетними. Щоби довести це безпосередньо, ми провели порівнювання інтенсивностей сенсibilізованої ФС молекул  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  у двох матрицях – чистого PEPC і PEPC з домішкою бензофенону.

Спектри люмінесценції бензофенону в PS, плівок чистого PEPC і PEPC з домішкою бензофенону при  $T = 5$  К наведені на рис. 4. Після збудження бензофенону в матриці PS відбувалася інтеркомбінаційна конверсія  $S_1 \rightarrow T_1$  з імовірністю  $\sim 100\%$  [21], і молекула лише фосфоресціювала. Спектр цієї ФС починався смугою з  $\lambda_{\text{max}} \approx 415$  нм (крива 1). Отже, в матриці PEPC енергія  $T_1$ -рівня бензофенону на  $\sim 230$   $\text{cm}^{-1}$  вище, ніж  $T_1$ -рівня PEPC ( $E_T \approx 24100$  і  $23870$   $\text{cm}^{-1}$ , відповідно). Оскільки відстань між  $S_1$ - і  $T_1$ -рівнями в бензофеноні становила  $E_{\text{ST}} \approx 1600$   $\text{cm}^{-1}$  [21], то  $S_1$ -рівень бензофенону розташований на  $\sim 2100$   $\text{cm}^{-1}$  нижче, ніж  $S_1$ -рівень PEPC ( $E_S \approx 25700$  і  $27800$   $\text{cm}^{-1}$ , відповідно). Тому при збудженні плівки PEPC з домішкою бензофенону можливі такі процеси: 1) перенос енергії синглетного екситону на бензо-

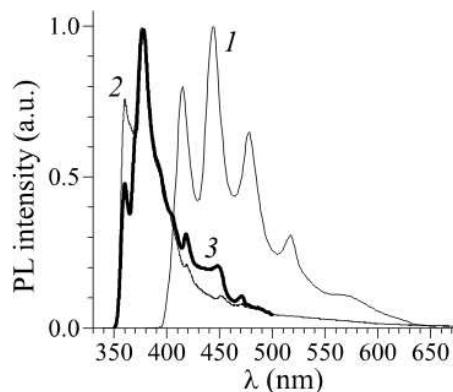


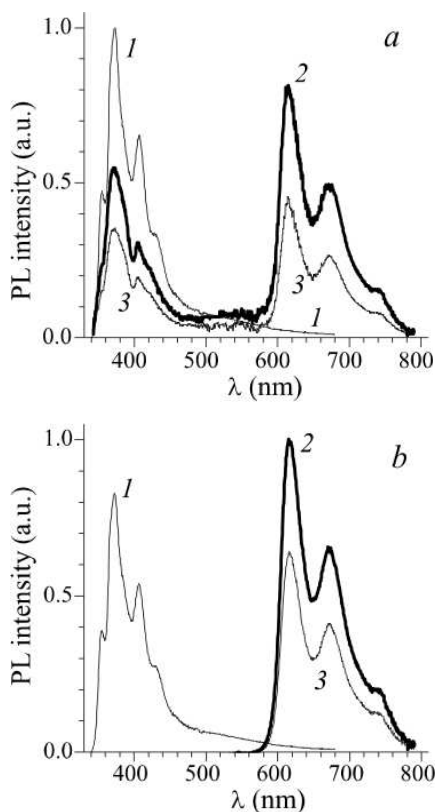
Рис. 4. Нормовані спектри люмінесценції ( $T = 5$  К,  $\lambda_{\text{зб}} = 313$  нм) розчину (концентрація  $C = 5$  мас.%) бензофенону в PS (крива 1), плівки чистого PEPC (крива 2) і PEPC з домішкою (концентрація  $C = 5$  мас.%) бензофенону (крива 3)

фенон, 2) інтеркомбінаційна конверсія  $S_1 \rightarrow T_1$  в молекулі бензофенону, 3) перенос енергії триплетного збудження з бензофенону на карбазолілімнісну групу PEPC. В результаті цих процесів частина синглетних екситонів трансформувалася у триплетні, про що свідчило збільшення відносної інтенсивності спектра ФС PEPC (криві 2 і 3).

Після введення в плівку PEPC домішки  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  в концентрації  $C = 0,1$  мас.% відбувалося двократне зменшення інтенсивності ФЛ матриці і з'являлася сенсibilізована ФС  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  (рис. 5, а, криві 1 і 2). У випадку, коли у PEPC додавалося дві домішки –  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  в концентрації  $C = 0,1$  мас.% і бензофенон ( $C = 5$  мас.%) – спостерігалось не тільки падіння інтенсивності ФЛ матриці у півтора рази, а й зменшення інтенсивності сенсibilізованої ФС  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  майже вдвічі (рис. 5, а, крива 3). При збільшенні концентрації  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  до  $C = 3$  мас.% ФЛ матриці була повністю загашена і спостерігалась лише сенсibilізована ФС  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  (рис. 5, б, криві 1, 2). Додаткове введення бензофенону в концентрації  $C = 5$  мас.% викликало зменшення інтенсивності сенсibilізованої ФС  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  майже у півтора рази (рис. 5, б, крива 3). Таким чином, після трансформації домішковими молекулами бензофенону частини синглетних екситонів PEPC у триплетні інтенсивність сенсibilізованої ФС  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  помітно зменшувалась.

#### 4. Обговорення експериментальних результатів

Отже, при введенні акцептора синглетних і триплетних екситонів в РЕРС і DCІРЕРС, які флуоресціювали і фосфоресціювали, відбувалися як синглет-синглетний, так і триплет-триплетний перенос енергії електронного збудження, а в DBrРЕРС, який лише фосфоресціював – тільки триплет-триплетний перенос. Якщо відстань між хромофорними групами основи (донором) і молекулами домішки (акцептором) у декілька разів перевищувала суму їх ван-дер-ваальсових радіусів, то для дипольно-дозволених переходів безвипромінювальний перенос енергії відбувався в результаті резонансної диполь-дипольної взаємодії, тобто по механізму Ферстера [24]. При цьому збері-



**Рис. 5.** Спектри люмінесценції ( $T = 295$  К,  $\lambda_{\text{зб}} = 313$  нм) плівок чистого РЕРС (крива 1), РЕРС з домішкою  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  (крива 2) і РЕРС з домішками  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  та бензофенону (крива 3), які виміряні за однакових умов збудження і реєстрації. Концентрація бензофенону  $C = 5$  мас.%, концентрації  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac}) = 0,1$  мас.% (a) і  $C = 3$  мас.% (b)

гався спіновий стан молекул і дозволений тільки синглет-синглетний перенос. Константа швидкості  $k_{\text{DA}}$  процесу переносу енергії залежала від відстані між донором і акцептором  $R_{\text{DA}}$ , величини критичного радіуса переносу  $R_0$  і часу загасання ФЛ донора у відсутність акцептора  $\tau_{\text{D}}$ :

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

Значення  $R_0$  задавалось виразом [17, 25]:

$$R_0^6 = \frac{9000\chi^2 \ln 10}{128\pi^5 N_0 n^4} \Phi_{\text{D}} \int F_{\text{D}}(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}. \quad (2)$$

Тут  $\chi^2$  – орієнтаційний множник (2/3 для випадкової орієнтації донора і акцептора);  $N_0$  – число Авогадро;  $\Phi_{\text{D}}$  – квантовий вихід ФЛ донора;  $n$  – показник заломлення основи (для карбазолілітвімісних полімерів  $n \approx 1,62$  [26]);  $F_{\text{D}}(\nu)$  – нормований спектр ФЛ донора (тобто  $F_{\text{D}}(\nu)d\nu = 1$ );  $\epsilon_{\text{A}}(\nu)$  – молярний коефіцієнт екстинкції акцептора;  $\nu$  – хвильове число. На підставі даних про поглинання  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  [17] і ФЛ полімерів встановлено, що при кімнатній температурі  $R_0 \approx 2,3$  і  $1,0$  нм для РЕРС і DCІРЕРС, відповідно.

Ферстерівський механізм ефективний за умови, що  $R_{\text{DA}} \leq R_0$ . Якщо молекули акцептора розподілені рівномірно (що було доведено для  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  [17]) і кожен оточити сферою, а концентрація виміряна в молях, то радіус цієї сфери (у нанометрах) становив [20]:

$$R_{\text{DA}} = 10^7 (3/(4\pi N_0 C))^{1/3} = 0,735/\sqrt[3]{C}. \quad (3)$$

При концентраціях  $C = 0,1 - 3$  мас.%, тобто  $C = (0,14 - 4,23) \cdot 10^{-2}$  М, маємо  $R_{\text{DA}} = 2,1 - 6,6$  нм, і відстань між донором та акцептором могла перевищувати  $R_0$ . Тому перенос енергії синглетного екситону відбувався в два етапи: спочатку екситон мігував, а коли відстань до акцептора скорочувалася до  $R_0$ , енергія переносилася на акцептор з імовірністю 50%.

Якщо молекули донора і акцептора зближувалися настільки, що їх молекулярні орбіталі частково перекривалися, то переважала обмінна електронна взаємодія і перенос енергії описувався теорією Декстера [24]. В цьому випадку зберігався сумарний спін системи і дозволені як синглет-синглетні, так і триплет-триплетний перенос (на відстані до  $\sim 1,0 - 1,5$  нм).

Оскільки досліджені нами полімери належали до неупорядкованих систем, то енергетичні стани екситонів мали розподіл по енергіях. Рух екситонів мав стрибковий характер і супроводжувався релаксацією до низькоенергетичних станів, а для стрибка в стан з більш високою енергією, ніж початковий, була необхідна енергія активації. В моделі Беслера [25,27] припускалося, що розподіл густини енергетичних станів для синглетних і триплетних екситонів (DOSS и DOST), відповідно, в неупорядкованих системах описувався функціями Гауса:

$$\text{DOS}_S \sim \exp[-(\nu_S - \nu)^2 / (2\sigma_S^2)], \quad (4)$$

$$\text{DOS}_T \sim \exp[-(\nu_T - \nu)^2 / (2\sigma_T^2)]. \quad (5)$$

Тут  $\nu_S$  і  $\nu_T$  – центри функцій,  $\sigma_S$  і  $\sigma_T$  – їх напівширини. Моделюванням по методу Монте-Карло було показано [27], що при низьких температурах ( $\sigma_S \gg kT$  і  $\sigma_T \gg kT$ , де  $k$  – стала Больцмана), екситони здійснювали декілька стрибків і локалізувалися в хвостових станах. При цьому функції розподілу щільності зайнятих станів також набували гаусової форми з напівшириною  $\sigma_S$  і  $\sigma_T$ , рівній напівширині функцій DOSS і DOST, відповідно. Це дозволило нам визначити  $\sigma_S$  і  $\sigma_T$  шляхом апроксимації функціями Гауса (4) і (5) короткохвильового крила початкової смуги в спектрах ФЛ і ФС плівок PEPC, DCPEPC і DBrPEPC, вимірних при  $T = 5$  К. Результати такої апроксимації наведені в табл. 2. Як впливає з приведених даних, при кімнатній температурі ( $kT \approx 210$  см<sup>-1</sup>)  $\sigma_S > kT$  і  $\sigma_T > kT$ . Тому рівновага між екситонами і фононами не встановлювалася [28] і в процесі міграції частина екситонів локалізувалася в хвостових станах. В результаті при заміні матриці PS на карбазолілімісний полімер значення ФPh молекули Vtr<sub>2</sub>Ir(асас) знижувалося.

У PEPC при переносі енергії на Vtr<sub>2</sub>Ir(асас) синглетним екситоном і умові, що  $R_{DA} > R_0$ , екситон тільки частину шляху долав в результаті міграції. Коли  $R_{DA}$  скорочувався до  $R_0$ , енергія переносилася на акцептор з імовірністю 50%. У свою чергу, при переносі енергії через короткодіючу обмінну електронну взаємодію триплетний екситон усю відстань до акцептора мусив здолати в результаті міграції. Відомо, що карбазолілімісні полімери завжди містять продукти окислення, які утворюють глибокі пастки для триплетних екситонів [19,20]. Імовірність локалізації екситонів у хвостових станах, а також їх захоплення глибокими

Таблиця 2. Величини  $\sigma_S$  і  $\sigma_T$  в плівках PEPC, DCPEPC і DBrPEPC

Полімер	$\sigma_S$ , см <sup>-1</sup>	$\sigma_T$ , см <sup>-1</sup>
PEPC	330	250
DCPEPC	500	400
DBrPEPC	–	230

пастками зростали при збільшенні шляху, пройденного в процесі міграції. Тому ефективність переносу енергії триплетними екситонами в порівнянні з синглетними менша.

На відміну від DBrPEPC, DCPEPC флуоресціював (рис. 3, криві 2, 3), і енергія збудження на Vtr<sub>2</sub>Ir(асас) переносилася не тільки триплетними, а й синглетними екситонами. Тому ФPh сенсibilізованої ФС молекул Vtr<sub>2</sub>Ir(асас) в матриці DCPEPC вище, ніж у DBrPEPC. Разом з тим для Vtr<sub>2</sub>Ir(асас) в матриці DCPEPC величина  $R_0$  більш ніж у двічі менша, ніж у PEPC. Тому при переносі енергії синглетні екситони шляхом міграції проходили більшу відстань, ніж у матриці PEPC, і ФPh сенсibilізованої ФС молекул Vtr<sub>2</sub>Ir(асас) в DCPEPC менший, ніж у PEPC.

На противагу отриманим нами результатам, в роботі [28] було встановлено, що для типових молекулярних кристалів, таких як дурол і дифеніл, ефективність переносу енергії триплетними екситонами при кімнатній температурі як мінімум на порядок вище, ніж синглетними. Цю відмінність ми пояснюємо тим, що, по-перше, на відміну від досліджених нами карбазолілімісних полімерів молекулярні кристали мають впорядковану структуру, і енергетичні стани екситонів утворюють зони. При цьому внаслідок дуже слабкої міжмолекулярної взаємодії зони триплетних екситонів дуже вузькі (їх ширина коливається від декількох одиниць до декількох десятків обернених сантиметрів [29]), і міграція екситонів відбувається фактично між “ізоенергетичними” станами. По-друге, в добре очищених молекулярних кристалах концентрація неконтрольованих домішок набагато нижча, ніж в карбазолілімісних полімерах.

## 5. Висновки

Встановлено, що квантовий вихід сенсibilізованої ФС молекул Vtr<sub>2</sub>Ir(асас) в матриці PEPC удві-

чі нижчий, ніж при прямому збудженні в PS. В свою чергу, квантовий вихід сенсibilізованої ФС молекул  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  в матриці PEPC більш ніж у три і п'ять разів вище, ніж у DCPEPC і DBrPEPC, відповідно. Після додаткового введення в PEPC з домішкою  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  другої домішки – бензофенону, який трансформував частину синглетних екситонів у триплетні, інтенсивність сенсibilізованої ФС  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  також зменшувалась. У PEPC, який флуоресціював і фосфоресціював, енергія збудження переносилася як синглетними екситонами шляхом міграції і далекодіючої диполь-дипольної взаємодії, так і триплетними через міграцію і короткодійчу обмінну електронну взаємодію, а у DBrPEPC, який лише фосфоресціював – тільки триплетними. З аналізу спектрів люмінесценції чистих плівок встановлено, що в процесі міграції частина синглетних і триплетних екситонів локалізувалася в хвостових енергетичних станах. Окрім того, вказані полімери містили неконтрольовані домішки – продукти окислення, які утворюють глибокі пастки для триплетних екситонів. Тому у карбазолілітмісних полімерах квантовий вихід сенсibilізованої ФС молекул  $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  нижчий, ніж при прямому їх збудженні в матриці PS, а ефективність переносу енергії збудження синглетними екситонами вище, ніж триплетними. Таким чином, полімер PEPC більш придатний для практичного використання в оптоелектронних пристроях, ніж його діалогензаміщені аналоги.

*Роботу виконано в рамках теми НАН України В/180. Оптичні, електрофізичні і структурні властивості невпорядкованих молекулярних систем та наноконструкцій.*

1. J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai. White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly(*N*-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 815 (1994).
2. Y. Kawamura, S. Yanagida, S.R. Forrest. Energy transfer in polymer electrophosphorescent light emitting devices with single and multiple doped luminescent layers. *J. Appl. Phys.* **92**, 87 (2002).
3. Y. Kawamura. 100% phosphorescence quantum efficiency of Ir(III) complexes in organic semiconductor films. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 071104 (2005).
4. B.C. Krummacher, V.-E. Choong, M.K. Mathai *et al.* Highly efficient white organic light-emitting diode. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 113506 (2006).
5. D.-H. Lee, J.S. Choi, H. Chae *et al.* Highly efficient phosphorescent polymer OLEDs fabricated by screen printing. *Displays* **29**, 436 (2008).
6. H.A. Al-Attar, A.P. Monkman. Solution processed multi-layer polymer light-emitting diodes based on different molecular weight host. *J. Appl. Phys.* **109**, 74516 (2011).
7. Sung Il Ahna, Wan Kyu Kim, Si Hong Ryu, Kuk Joo Kim, Seong Eui Lee, Sung-Hoon Kim, Jung-Chul Park, Kyung Cheol Choi. OLED with a controlled molecular weight of the PVK (poly(9-vinylcarbazole)) formed by a reactive ink-jet process. *Organic Electronics* **13**, 980 (2012).
8. J. Birnstock, J. Blassing, A. Hunze *et al.* Screen-printed passive matrix displays based on light-emitting polymers. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3905 (2001).
9. C.D. Muller, A. Falcou, N. Reckefuss *et al.* Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing. *Nature* **421**, 829 (2003).
10. C.W. Tang, S.A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
11. P.A. Lane, L.C. Palilis, D.F. O'Brien *et al.* Origin of electrophosphorescence from a doped polymer light emitting diode. *Phys. Rev. B* **63**, 235206 (2001).
12. S. Blumstengel, F. Meinardi, R. Tubino. Long-range energy transfer of singlet and triplet excitations in dye-doped tris(phenylquinoxaline). *J. Chem. Phys.* **115**, 3249 (2001).
13. H. Xu, R. Chen, Q. Sun *et al.* Recent progress in metal-organic complexes for optoelectronic applications. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 3259 (2014).
14. А.В. Ванников, А.Д. Гришина. *Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов* (Наука, 1984).
15. Ю.А. Скрышевский. Фотостабильность молекул ароматических аминов в полимерной матрице. *ЖПС* **69**, 629 (2002).
16. W.J. Finkenzeller, M.E. Thompson, H. Yersin. Phosphorescence dynamics and spin-lattice relaxation of the OLED emitter Ir(btp)<sub>2</sub>(acac). *Chem. Phys. Lett.* **444**, 273 (2007).
17. Y. Kawamura, J. Brooks, J.J. Brown *et al.* Intermolecular interaction and a concentration-quenching mechanism of phosphorescent Ir(III) complexes in a solid film. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 017404 (2006).
18. Ю.П. Пирятинский, В.Н. Ящук, Ю.А. Черкасов и др. Черкасов и др. Люминесценция поли-*N*-эпоксипропилкарбазола. *ЖПС* **53**, 41 (1990).
19. И.С. Горбань, Т.П. Волкова, А.Я. Кальницкий, В.Н. Ящук. О природе бесструктурной фосфоресценции винилароматических полимеров. *УФЖ* **29**, 1267 (1984).
20. Ю.А. Скрышевский. Перенос энергии электронного возбуждения в поли-*N*-эпоксипропил-3,6-дибромкарбазоле. *ФТТ* **52**, 1227 (2010).

21. С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. *Молекулярная спектроскопия триплетного состояния* (Мир, 1972).
22. S.M. Bonesi, R. Erra-Balsells. Electronic spectroscopy of N- and C-substituted chlorocarbazoles in homogeneous media and in solid matrix. *J. Lum.* **97**, 83 (2002).
23. Ю.А. Скрышевский. Перенос энергии синглетными и триплетными экситонами в карбазолилсодержащих полимерах. *ЖПС* **79**, 576 (2012).
24. М. Поун, Ч. Свенберг. *Электронные процессы в органических кристаллах* (Мир, 1985), т. 1.
25. H. Bassler. Excitons in conjugated polymers. Excitons in *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton versus Semiconductor Band Model*, edited by N.S. Sariciftci (World Scientific Publishing Company, 1997).
26. Е.А. Акимова, А.В. Стронский, А.П. Паюк, А.Ю. Мешалкин, Ю.Ю. Бояринов, А.М. Присакарь, С.В. Рубу, П.Ф. Олексенко, О.С. Литвин. Запись голограммных дифракционных решеток на карбазолсодержащих тонких полимерных пленках. *Оптоэлектрон. и полупр. техника* **49**, 31 (2014).
27. H. Bassler. Exciton and charge carrier transport in random organic solids. In *Disorder Effects on Relaxational Processes*, edited by R. Richert, A. Blumen (Springer, 1994).
28. Н.Д. Жевандров, Т.В. Ильиных. Исследование соотношения эффективности переноса энергии по триплетным и синглетным уровням в примесных молекулярных кристаллах. *Изв. АН СССР, сер. физ.* **42**, 334 (1978).
29. J. Jortner, S.A. Rice, J.L. Katz, S. Choi. Triplet excitons in crystals of aromatic molecules. *J. Chem. Phys.* **42**, 309 (1965).

Одержано 23.05.17

Yu. A. Skryshevski, A. Yu. Vakhnin

COMPARISONS OF THE EFFICIENCY OF EXCITATION ENERGY TRANSFER BY SINGLET AND TRIPLET EXCITONS IN CARBAZOLYL-CONTAINING POLYMERS

S u m m a r y

Luminescence spectra of poly-N-epoxypropylcarbazole (PEPC), poly-N-epoxypropyle-3,6-dichlorocarbazole (DCIPEPC), and poly-N-epoxypropyle-3,6-dibromocarbazole (DBrPEPC) films, both pure and with the bis[2-(2'-benzothienyl)-pyridinato-N,C<sup>3'</sup>](acetylacetonate) iridium (Btp<sub>2</sub>Ir(acac)) admixture, polystyrene (PS) films with the Btp<sub>2</sub>Ir(acac) admixture, and composite films of PEPC with the benzophenone and Btp<sub>2</sub>Ir(acac) admixtures have been studied. Those polymers are promising for their application in optoelectronic devices. It is found that, in the case of PEPC matrix, the excitation energy is transferred both via singlet excitons (through migration and long-range dipole-dipole interaction) and triplet ones (due to the migration and short-range electron exchange interaction). At the same time, in the films based on phosphorescent DBrPEPC, the energy transfer is only provided by triplet excitons. It is found that the quantum yield of the sensitized phosphorescence for Btp<sub>2</sub>Ir(acac) molecules in the carbazolyll-containing polymer matrix is lower than that under their direct excitation in the PS matrix. For the PEPC-based composite, this parameter is found to be three and five times higher than that for the DCIPEPC and DBrPEPC matrices, respectively. The additional doping of the PEPC-based composite with benzophenone gave rise to the transformation of some singlet excitons into triplet ones and, as a result, to a reduction of the sensitized Btp<sub>2</sub>Ir(acac) phosphorescence intensity. A conclusion is drawn that, during the migration, some of both singlet and triplet excitons became localized in the tail energy states, and a certain fraction of triplet excitons is trapped by polymer oxidation products.