

Ю.А. СКРИШЕВСЬКИЙ, О.Ю. ВАХНІН

Інститут фізики НАН України

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

**ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕНОСУ
ЕНЕРГІЇ ЕЛЕКТРОННОГО ЗБУДЖЕННЯ
В КАРБАЗОЛВМІСНИХ ПОЛІМЕРАХ**

УДК 535.37

Досліджено спектри люмінесценції плівок полі-*N*-вінілкарбазолу (PVK), полі-*N*-епоксипропілкарбазолу (PEPK), полі-*N*-вініл-3-хлоркарбазолу (Cl-PVK) і полістиролу (PS) з домішкою біс[2-(2'-бензотієні)-піридинато-*N*,*C*^{3'}](ацетилацетонату) іридію ($Vtr_2Ir(acac)$). Зазначені карбазолвмісні полімери перспективні для практичного використання в електролюмінесцентних пристроях. Встановлено, що квантовий вихід сенсibilізованої фосфоресценції молекул $Vtr_2Ir(acac)$ в матриці карбазолвмісного полімеру нижчий, ніж при їх прямому збудженні в PS. Показано, що після введення в PVK з домішкою $Vtr_2Ir(acac)$ молекул бензофенону, який трансформує частину синглетних екситонів у триплетні, інтенсивність сенсibilізованої фосфоресценції $Vtr_2Ir(acac)$ зменшується, тобто ефективність переносу енергії синглетними екситонами вище, ніж триплетними. Ці результати ми пояснюємо тим, що з переносом енергії на акцептор конкурують процеси локалізації екситонів у хвостових енергетичних станах та захоплення триплетних екситонів продуктами окислення полімерів. Виявлено, що квантовий вихід сенсibilізованої фосфоресценції $Vtr_2Ir(acac)$ в матриці PVK майже у півтора раза нижчий, ніж у PEPK. Зроблено висновок про те, що у матриці PVK процес автолокалізації синглетних екситонів в ексимероутворюючих центрах та утворення сандвіч-подібних ексимерів конкурує з переносом енергії збудження на акцептор.

Ключові слова: полі-*N*-вінілкарбазол, полі-*N*-епоксипропілкарбазол, флуоресценція, фосфоресценція, перенос енергії, синглетні і триплетні екситони.

1. Вступ

Актуальність досліджень фотофізичних процесів в люмінесціюючих фотопровідних органічних сполуках зумовлена їх практичним використанням в активних шарах електролюмінесцентних діодів і кольорових дисплеїв [1–13]. Перевага розчинних полімерів у порівнянні з низькомолекулярними сполуками полягає в нанесенні шарів безпосередньо з розчинів, зокрема високотехнологічними методами струминного і трафаретного [7–10] дру-

ку, що не тільки значно знижує собівартість виробів, а і дозволяє виготовляти панелі великої площі, у тому числі на гнучких підкладках. Для нанесення декількох функціональних шарів розроблений метод приготування водних суспензій фотопровідних полімерів [14], що дозволяє запобігти пошкодженню вже сформованих шарів розчинником при нанесенні нового шару.

Для практичних застосувань особливий інтерес становлять полімерні світлодіоди білого світла, яке утворюється при змішуванні у певному співвідношенні трьох основних кольорів – червоного, зеленого і синього. З цією метою розроблені пристрої

© Ю.А. СКРИШЕВСЬКИЙ, О.Ю. ВАХНІН, 2019

з двома або трьома активними шарами, які випромінюють світло різних кольорів та нанесених на різні підкладки, а також структури з рядами пікселів на загальній підкладці [6]. Проте такі пристрої відносно складні і дорогі. Щоби пристрій мав тільки один активний випромінюючий шар, пропонувалося у провідний полімер, який випромінює синє або більш короткохвильове світло, вводити флуоресцюючі або фосфоресцюючі домішки [1, 4, 9–11, 15].

Відповідно до даних спінової статистики [2, 10, 16], при рекомбінації інжекттованих з електродів носіїв заряду утворюється втричі більше триплетних екситонів, ніж синглетних. Для того, щоби трансформувати ці триплетні екситони в кванти світла, пропонувалося в ролі домішок використовувати органічні комплекси важких металів. Завдяки індукованій атомом металу сильній спин-орбітальній взаємодії, яка зміншує синглетний і триплетний стани, в цих молекулах, названих триплетними (фосфоресцентними) емітерами [2, 10], значно збільшується квантовий вихід фосфоресценції (Φ_{Ph}). Наприклад, для твердого розчину $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ в 4,4'-біс(*N*-карбазол)-дифенілі при кімнатній температурі $\Phi_{\text{Ph}} = 0,51$ [17]. Зовнішній квантовий вихід електролюмінесценції діода з активним шаром з PVK становить тільки 0,005% [3], а після введення в шар домішки $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ в концентрації $C = 5 \text{ мас.}\%$ вихід зростає до 2,1% [4].

Одними з найбільш вивчених і широко вживаних на практиці представників фотопровідних полімерів є PVK і РЕРК, які поєднують в собі такі технічно важливі властивості, як добра розчинність в органічних розчинниках, плівкоутворюваність і оптична прозорість. Хромофорами в обох полімерах виступають карбазольні групи, проте будова основного ланцюга різна. У макромолекулі PVK бічні карбазольні групи приєднані до кожного другого атома вуглецю основного ланцюга, що сприяє утворенню внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних сандвіч-ексимерів. Формуванню таких ексимерів передуює міграція синглетних екситонів як уздовж ланцюга, так і з одного ланцюга на інший з подальшою локалізацією в ексимероутворюючих місцях [18–21]. На відміну від PVK, в РЕРК мономірні ланки приєднані одна до одної різними способами, карбазольні групи розташовані хаотично і середня відстань між ними більша,

внаслідок чого ексимерна флуоресценція (ФЛ) відсутня [22]. Крім того, молекула РЕРК складається всього з чотирьох-п'яти мономірних ланок і міграція екситонів на великі відстані забезпечується за рахунок переносу між ланцюгами.

У попередніх роботах [23, 24] ми показали, що в матриці РЕРК перенос енергії на триплетний емітер синглетними екситонами відбувається більш ефективно, ніж триплетними. Оскільки PVK широко використовують як основу полімерних органічних світлодіодів [1–4, 6–11], то доцільно дослідити зв'язок між будовою макромолекул PVK і РЕРК та інтенсивністю сенсibilізованої фосфоресценції (ФС) триплетного емітера. З цією метою ми виміряли спектри люмінесценції чистих плівок PVK, Cl-PVK і РЕРК та з домішкою $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$, дослідити спектри плівок PVK з двома домішками – $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ і бензофенону, а також виміряли Φ_{Ph} молекули $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ в плівках PS і карбазольмісних полімерів.

2. Методика експерименту

Полімери PS (BASF), PVK (Sigma-Aldrich), РЕРК і Cl-PVK (Всесоюзний науково-дослідний інститут електрофотографії, Вільнюс), препарати $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ (American Dye Source Inc., США) та бензофенону (Sigma-Aldrich) розчиняли роздільно у тетрагідрофурані (концентрація полімеру $C = 5\text{--}10 \text{ мас.}\%$), потім змішували і витримували декілька годин при кімнатній температурі. Хімічні формули полімерів і домішок наведені на рис. 1. 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 скляні абсорбційні фільтри для груп ліній $\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ нм}$ чи $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ нм}$ і вимірювали на спектрометрі СДЛ-1. Усі виміри при $T = 5\text{--}295 \text{ К}$ виконані в оптичному гелієвому кріостаті з системою автоматичного регулювання і стабілізації температури, які розроблені і виготовлені в Інституті фізики НАН України. Абсолютну величину квантового виходу ФЛ (Φ_{Fl}) при $T = 295 \text{ К}$ ми визначали порівнянням інтегральних інтенсивностей ФЛ зразка і розчину трі-*p*-толіламіну ($C = 10^{-4} \text{ М}$) у толуолі, для якого $\Phi_{\text{Fl}} \approx 0,045$ [25]. Точність вимірювань становила $\pm 10\%$.

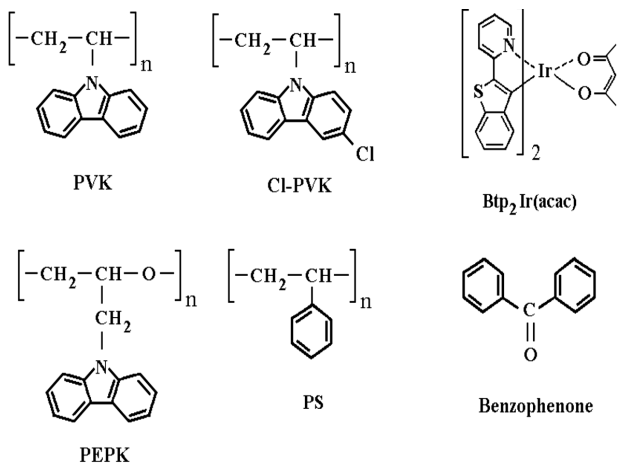


Рис. 1. Хімічні формули досліджуваних полімерів і домішок

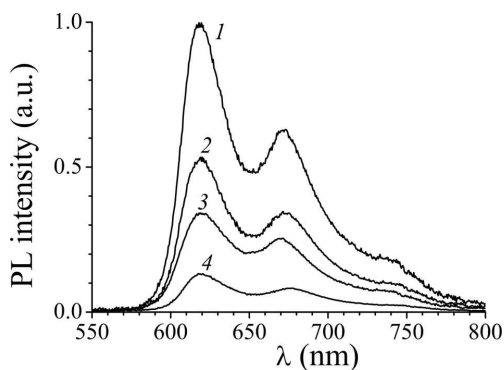


Рис. 2. Спектри ФС ($T = 2$ К, $\lambda_{\text{зб}} = 313$ нм) плівок PS (крива 1), PERK (крива 2), PVK (крива 3) і Cl-PVK (крива 4) з домішкою Btp₂Ir(acac) (концентрація $C = 3$ мас.%), які виміряні за однакових умов збудження і реєстрації

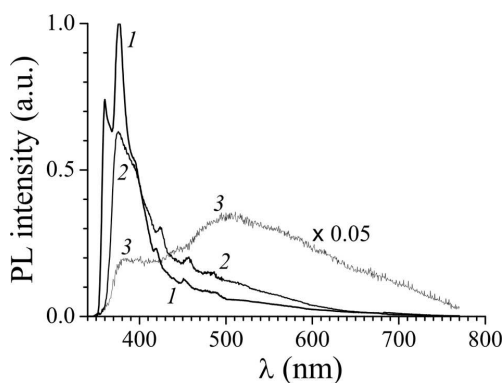


Рис. 3. Спектри люмінесценції ($T = 5$ К, $\lambda_{\text{зб}} = 313$ нм) плівок PERK (крива 1), PVK (крива 2) і Cl-PVK (крива 3), які виміряні за однакових умов збудження і реєстрації

3. Експериментальні результати

Завдяки сильній спін-орбітальній взаємодії, індукованій атомом іридію, після поглинання збуджуючого світла молекулою Btp₂Ir(acac) ймовірність інтеркомбінаційної конверсії $S_1 \rightarrow T_1$ (з першого збудженого синглетного S_1 -стану в триплетний T_1) становить 100%, а сама молекула випромінює лише ФС [26, 27]. При кімнатній температурі спектр ФС розчину Btp₂Ir(acac) у PS ($C = 3$ мас.%) складається з трьох смуг з максимумами при $\lambda_{\text{max}} \approx 620, 670$ і 740 нм (рис. 2, крива 1). Після заміни матриці PS на PERK, PVK і Cl-PVK положення максимумів смуг ФС не змінюється, але їхня інтенсивність істотно зменшується (криві 2–4), і квантові виходи становлять $\Phi_{\text{Ph}} \approx 0,50, 0,27, 0,20$ і $0,07$ у матрицях PS, PERK, PVK і Cl-PVK, відповідно.

Спектри люмінесценції чистих плівок PERK, PVK і Cl-PVK при $T = 5$ К зображені на рис. 3. У спектрі PERK можна виділити три широкі смуги ФЛ з $\lambda_{\text{max}} \approx 360, 375$ і 390 нм та структурну ФС з початком при $\lambda_{\text{max}} = 419$ нм (крива 1), які зумовлені випромінювальними переходами $S_1 \rightarrow S_0$ та $T_1 \rightarrow S_0$ в бічних карбазольних групах [22]. На відміну від PERK, спектр ФЛ плівки PVK складається лише з однієї широкої смуги з $\lambda_{\text{max}} \approx 375$ нм, а початок структурного спектра ФС розташований при $\lambda_{\text{max}} = 424$ нм (крива 2). Вказана смуга ФЛ належить випромінюванню пасток структурного походження, утворених двома паралельними карбазольними групами, які лише частково перекриваються. Це так званий другий ексімер [18–20]. Окрім того, в спектрах досліджених нами плівок PERK і PVK спостерігається широка безструктурна смуга ФС в зеленій області, пов'язана з продуктами окислення, які завжди присутні у карбазольмісних полімерах [28]. Спектр плівки Cl-PVK складається з широкої безструктурної смуги ФЛ з $\lambda_{\text{max}} \sim 380$ нм і ФС з $\lambda_{\text{max}} \sim 500$ нм (крива 3). При цьому, на відміну від PERK і PVK, для яких $\Phi_{\text{Ph}}/\Phi_{\text{Fl}} \approx 0,03$, для плівки Cl-PVK $\Phi_{\text{Ph}}/\Phi_{\text{Fl}} \approx 1,4$. Таке зростання величини відношення $\Phi_{\text{Ph}}/\Phi_{\text{Fl}}$ зумовлене збільшенням імовірності інтеркомбінаційних переходів $S_1 \rightarrow T_1$ і $T_1 \rightarrow S_0$ під впливом внутрішнього важкого атому хлору [29]. При кімнатній температурі для плівок PVK, PERK і Cl-PVK $\Phi_{\text{Fl}} \approx 0,10, 0,11$ і $0,01$, відповідно.

Полімер PS не поглинає світло в області $\lambda_{\text{exc}} = 313$ нм, тому T_1 -стан молекули Btp₂Ir(acac) заселяється тільки внаслідок інтеркомбінаційної кон-

версії $S_1 \rightarrow T_1$ після прямого фотозбудження. На відміну від PS, у матрицях PERK, PVK і Cl-PVK ФС домішки в основному збуджується в результаті переносу енергії від матриці. Вказані полімерні матриці флуоресціювали і фосфоресціювали, тому енергія збудження переносилася як синглетними, так і триплетними екситами. Але для Cl-PVK величина Φ_{Ph} майже у півтора раза перевищує Φ_{F1} , в той час як Φ_{Ph} сенсibilізованої ФС молекули $Wtr_2Ir(acac)$ втричі нижче, ніж у матриці PVK. Тому можна припустити, що в PVK і Cl-PVK ефективність переносу енергії синглетними екситами вище, ніж триплетними. Таке саме припущення ми зробили у попередній роботі [24] для матриць PERK і його дігалогензаміщених. Щоби довести це припущення, ми порівняли інтенсивності сенсibilізованої ФС молекул $Wtr_2Ir(acac)$ у двох матрицях – чистого PVK і PVK з домішкою бензофенону.

На рис. 4 наведені спектри люмінесценції бензофенону в PS, плівка чистого PVK і PVK з домішкою бензофенону при $T = 5$ К. Після фотозбудження молекули бензофенону відбувається інтеркомбінаційна конверсія $S_1 \rightarrow T_1$ з імовірністю $\sim 100\%$ [29], і молекула лише фосфоресцює. Спектр цієї ФС в матриці PS починається смугою з $\lambda_{max} \approx 415$ нм (крива 1), і енергія T_1 -рівня бензофенону дорівнює $E_T \approx 24100$ cm^{-1} . Оскільки відстань між S_1 - і T_1 -рівнями в бензофеноні становить $E_{ST} \approx 1600$ cm^{-1} [29], то S_1 -рівень бензофенону розташований на ~ 1000 cm^{-1} нижче, ніж S_1 -рівень PVK ($E_S \approx 25700$ і 26700 cm^{-1} , відповідно). Отже, при збудженні плівки PVK з домішкою бензофенону можливий перенос енергії синглетного ексита на бензофенон з наступною інтеркомбінаційною конверсією $S_1 \rightarrow T_1$ в його молекулі. Оскільки в матриці PVK енергія T_1 -рівня бензофенону на ~ 500 cm^{-1} вища, ніж T_1 -рівня PVK, яка становить $E_T \approx 23600$ cm^{-1} , то відбувається перенос енергії триплетного збудження з бензофенону на карбазольну групу PVK. В результаті частина синглетних екситами трансформується у триплетні, про що свідчить зростання відносної інтенсивності спектра ФС PVK після введення домішки бензофенону (криві 2 і 3).

При введенні в плівку PVK домішки $Wtr_2Ir(acac)$ в концентрації $C = 0,1$ мас. % спостерігається двократне зменшення інтенсивності ФЛ матриці і з'являється сенсibilізована ФС

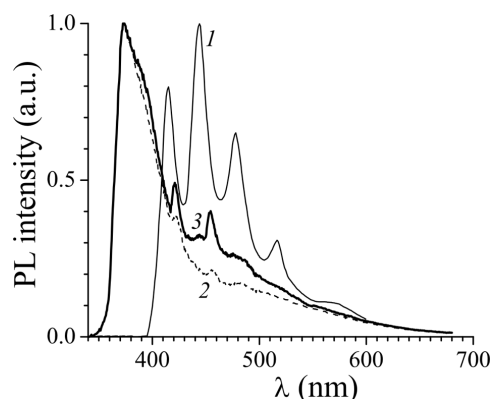


Рис. 4. Нормовані спектри люмінесценції ($T = 5$ К, $\lambda_{зб} = 313$ нм) розчину (концентрація $C = 5$ мас.%) бензофенону в PS (крива 1), плівка чистого PVK (крива 2) і PVK з домішкою (концентрація $C = 5$ мас.%) бензофенону (крива 3)

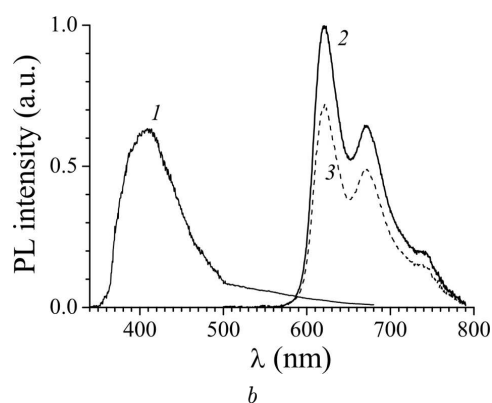
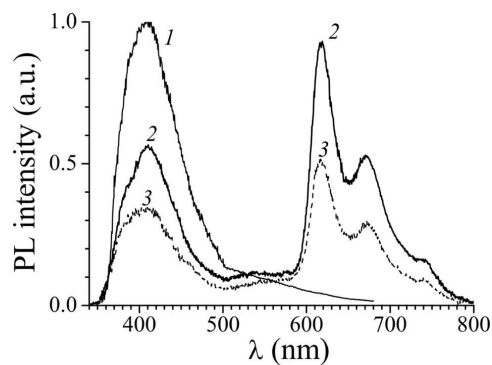


Рис. 5. Спектри люмінесценції ($T = 295$ К, $\lambda_{зб} = 313$ нм) плівки чистого PVK (крива 1), PVK з домішкою $Wtr_2Ir(acac)$ (крива 2) і PVK з домішками $Wtr_2Ir(acac)$ та бензофенону (крива 3), які виміряні за однакових умов збудження і реєстрації. Концентрація бензофенону $C = 5$ мас. %, концентрації $Wtr_2Ir(acac)$ $C = 0,1$ мас. % (a) і $C = 3$ мас. % (b)

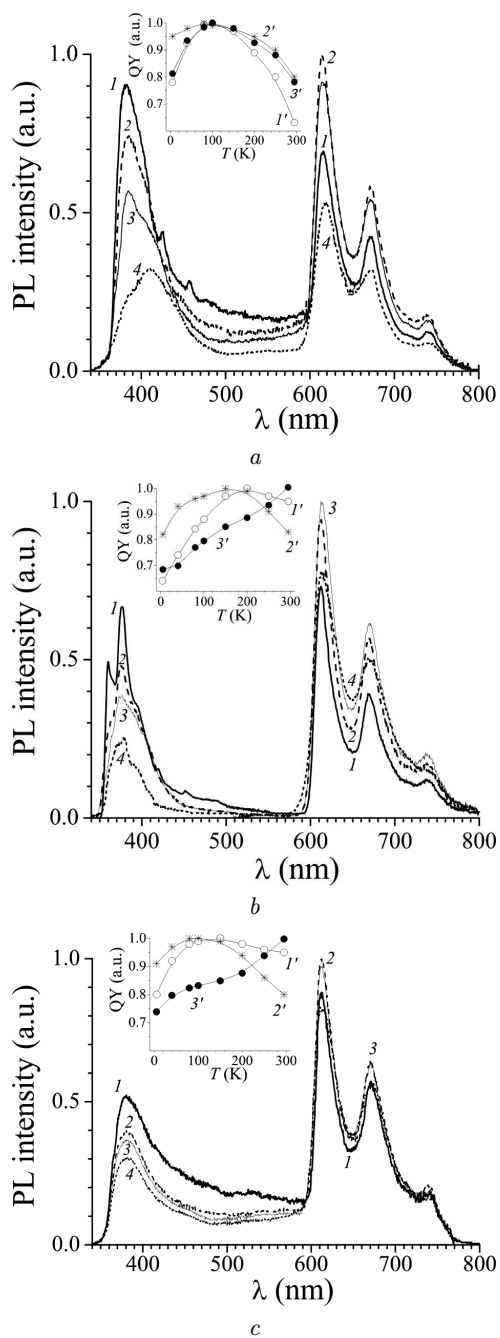


Рис. 6. Спектри люмінесценції ($\lambda_{\text{exc}} = 313$ нм) плівок PVK (a), PERK (b) і Cl-PVK (c) з домішкою $\text{Wtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ (концентрація $C = 0,1$ мас.%) при $T = 5$ (1), 100 (2), 150 (3) і 295 К (4). На вставках – температурні залежності відносного квантового виходу сенсibilізованої ФС $\text{Wtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ (1'), відносного молекулярного квантового виходу ФС $\text{Wtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ (2') і ефективності переносу енергії (3')

$\text{Wtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ (рис. 5, a, криві 1 і 2). У випадку, коли у PVK додається дві домішки – $\text{Wtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ в концентрації $C = 0,1$ мас.%, і бензофенон ($C = 5$ мас.%) – відбувається не лише падіння інтенсивності ФЛ матриці у півтора раза, а й зменшення інтенсивності сенсibilізованої ФС $\text{Wtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ майже вдвічі (рис. 5, a, крива 3). При збільшенні концентрації $\text{Wtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ до $C = 3$ мас.%, ФЛ матриці повністю загашена і спостерігається тільки сенсibilізована ФС $\text{Wtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ (рис. 5, b, криві 1 і 2). Додаткове введення бензофенону в концентрації $C = 5$ мас.%, викликає зменшення інтенсивності сенсibilізованої ФС $\text{Wtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ майже у півтора раза (рис. 5, b, крива 3). Таким чином, після трансформації домішковими молекулами бензофенону частини синглетних екситонів PVK у триплетні інтенсивність сенсibilізованої ФС $\text{Wtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ помітно зменшується.

Спектри люмінесценції ($\lambda_{\text{exc}} = 313$ нм) плівок PVK, PERK і Cl-PVK з домішкою $\text{Wtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ ($C = 0,1$ мас.%) в інтервалі $T = 5\text{--}295$ К наведені на рис. 6. Видно, що при зростанні температури інтенсивність випромінювання матриці монотонно зменшується. При цьому в спектрі ФЛ матриці PVK водночас з падінням інтенсивності смуги з $\lambda_{\text{max}} \approx 375$ нм розгорається смуга сандвіч-ексімерів з $\lambda_{\text{max}} \approx 405$ нм (рис. 6, a, криві 1–4). Нами встановлено, що на відміну від смуг ФЛ матриці, інтенсивності смуг сенсibilізованої ФС домішки при нагріванні в інтервалі $T = 5\text{--}295$ К змінюються складним чином. Температурні залежності відносних квантових виходів сенсibilізованої ФС $\text{Wtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$, тобто $\Phi_{\text{Ph}}^{\text{sens}}$, молекулярного квантового виходу цієї домішки при прямому збудженні світлом з $\lambda_{\text{exc}} = 436$ нм, тобто $\Phi_{\text{Ph}}^{\text{mol}}$, і відношення $\Phi_{\text{Ph}}^{\text{sens}}/\Phi_{\text{Ph}}^{\text{mol}}$ в матрицях PVK, PERK і Cl-PVK, відповідно, показані на рис. 6, a–c, вставки, криві 1'–3'. Видно, що при нагріванні вище 5 К значення $\Phi_{\text{Ph}}^{\text{sens}}$ для всіх полімерних матриць спочатку збільшуються на 20–35%, а при подальшому підвищенні температури до 295 К зменшуються майже на 40% для PVK і лише на 10% для PERK і Cl-PVK. При цьому $\Phi_{\text{Ph}}^{\text{mol}}$ спочатку зростають на 5–20%, а далі спадають на 20%. В результаті відношення $\Phi_{\text{Ph}}^{\text{sens}}(T)/\Phi_{\text{Ph}}^{\text{mol}}(T)$, котре описує температурну залежність ефективності переносу енергії, для PVK спочатку зростає на $\sim 10\%$ при нагріванні до ~ 100 К, а потім зменшується на $\sim 20\%$ при подальшому підвищенні температури до кімнатної, в той

час як для матриць РЕРК і СІ-РВК вказане відношення монотонно зростає на $\sim 30\%$ при нагріванні в інтервалі $T = 5\text{--}295$ К.

4. Обговорення експериментальних результатів

З отриманих нами результатів випливає, що в матрицях РВК, РЕРК і СІ-РВК домішкові молекули $\text{Vtr}_2\text{Ir}(\text{асас})$ виступають акцепторами синглетних і триплетних екситонів. Якщо відстань між хромофорними групами донора і молекулами акцептора у декілька разів перевищує суму їх ван-дер-ваальсових радіусів, то для дипольно-дозволенних переходів безвипромінювальний перенос енергії відбувається шляхом резонансної диполь-дипольного взаємодії, тобто по механізму Ферстера [16]. При цьому зберігається спіновий стан молекул і дозволений тільки синглет-синглетний перенос. Якщо молекули донора і акцептора зближуються настільки, що їх молекулярні орбіталі частково перекриваються, то переважає обмінна електронна взаємодія і перенос енергії описується теорією Декстера [16]. В цьому випадку зберігається сумарний спін системи і дозволені як синглет-синглетний, так і триплет-триплетний перенос.

Константа швидкості переносу енергії по механізму Ферстера прямо пропорційна $(R_0/R_{\text{ДА}})^6$, де R_0 – критичний радіус переносу, $R_{\text{ДА}}$ – відстань між донором і акцептором. Значення R_0 задається виразом [16, 27]:

$$R_0^6 = \frac{9000\chi^2 \ln 10}{128\pi^5 N_0 n^4} \Phi_D \int F_D(\nu) \varepsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}. \quad (1)$$

Тут χ^2 – орієнтаційний множник ($2/3$ для випадкової орієнтації донора і акцептора); N_0 – число Авогадро; Φ_D – квантовий вихід ФЛ донора; $n \approx 1,65$ [30] – показник заломлення основи, $F_D(\nu)$ – нормований спектр ФЛ донора (тобто $F_D(\nu)d\nu = 1$); $\varepsilon_A(\nu)$ – молярний коефіцієнт екстинкції акцептора; ν – хвильове число. На підставі даних про поглинання $\text{Vtr}_2\text{Ir}(\text{асас})$ [27] і ФЛ полімерів ми розрахували [15, 23, 24], що $R_0 \approx 2,2$ і $2,3$ нм для РВК і РЕРК, відповідно. Для СІ-РВК $R_0 \approx 1,0$ нм. Варто відзначити, що отримане нами значення R_0 для молекул $\text{Vtr}_2\text{Ir}(\text{асас})$ в матриці РВК було підтверджене авторами роботи [31].

Ферстерівський механізм ефективний за умови, що $R_{\text{ДА}} \leq R_0$. Якщо молекули акцептора

розподілені рівномірно (що було встановлено для $\text{Vtr}_2\text{Ir}(\text{асас})$ [27]) і кожна оточити сферою, а концентрація виміряна в молях, то радіус цієї сфери (у нанометрах) становить [15, 23, 24]:

$$R_{\text{ДА}} = 10^7 (3/4\pi N_0 C)^{1/3} = 0,735/\sqrt[3]{C}. \quad (2)$$

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

Оскільки досліджені нами полімери належать до неупорядкованих систем, то енергетичні стани екситонів мають розподіл по енергіях. Рух екситонів носить стрибковий характер і супроводжується релаксацією до низькоенергетичних станів [32]. Як було встановлено нами у попередній роботі для матриць РЕРК і його дігалогензаміщених аналогів [23], в процесі міграції частина синглетних і триплетних екситонів локалізується в найнижчих за енергіями, тобто хвостових енергетичних станах. Тому при заміні матриці PS на карбазольмісний полімер значення $\Phi_{\text{Рн}}$ молекули $\text{Vtr}_2\text{Ir}(\text{асас})$ знижується.

У матрицях РВК, РЕРК і СІ-РВК при переносі енергії на $\text{Vtr}_2\text{Ir}(\text{асас})$ синглетним екситоном і умові, що $R_{\text{ДА}} > R_0$, екситон тільки частину шляху долає в результаті міграції. Коли $R_{\text{ДА}}$ скорочується до R_0 , енергія переноситься на акцептор з імовірністю 50%. У свою чергу, при переносі енергії через короткодіючу обмінну електронну взаємодію триплетний екситон усю відстань до акцептора проходить в результаті міграції. Відомо, що карбазольмісні полімери завжди містять продукти окислення, які утворюють глибокі пастки для триплетних екситонів [28]. Імовірність локалізації екситонів в хвостових станах, а також їх захоплення глибокими пастками зростають при збільшенні шляху, пройденого в процесі міграції. Внаслідок цього в РВК, так само як у РЕРК [24], ефективність переносу енергії синглетними екситонами в порівнянні з триплетними вища. Для молекул $\text{Vtr}_2\text{Ir}(\text{асас})$ в матриці СІ-РВК величина R_0 більш ніж у двічі менша, ніж у РВК, і при переносі енергії синглетні екситони шляхом міграції проходять

більшу відстань, ніж у PVK. Тому Φ_{Rh} сенсibilізованої ФС молекул $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ в Cl-PVK менший, ніж у PVK.

Щоби з'ясувати, чому при кімнатній температурі значення $\Phi_{\text{Rh}}^{\text{sens}}$ для $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ в матриці PVK нижчий, ніж у PERK (рис. 2, криві 2 і 3), розглянемо результати досліджень температурної залежності ефективності переносу енергії в матрицях PVK, PERK і Cl-PVK. Оскільки рух екситонів в неупорядкованих системах має стрибковий характер, причому для стрибка в стан з більш високою енергією, ніж початковий, необхідна енергія активації [32], то при підвищенні температури довжини пробігу синглетних і триплетних екситонів повинні збільшуватися. Відповідно, мусять зростати імовірності зближення екситонів з акцептором і ефективності переносу енергії синглетними і триплетними екситонами на акцептор, що спостерігається в спектрах сенсibilізованої ФС $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ в матрицях PERK і Cl-PVK (рис. 6, *b, c*, вставки, криві 3').

На відміну від PERK і Cl-PVK, в матриці PVK ефективність переносу енергії на $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ зменшується при підвищенні температури в інтервалі $T = 100\text{--}295\text{ K}$ (рис. 6, *a*, вставка, крива 3'). Подібну залежність ефективності переносу енергії від температури ми спостерігали раніше [33] для сенсibilізованої ФЛ рубрену в матриці PVK. Отримані дані свідчать про те, що в процесі міграції синглетні екситони захоплюються глибокими пастками і довжина їх пробігу зменшується, причому кількість захоплених екситонів збільшується при підвищенні температури. Такими пастками, найімовірніше, виступають ексимероутворюючі центри, концентрація яких становить $\sim 10^{-3}$ [20, 21] у розрахунку на мономірну ланку. При попаданні в такий центр синглетний екситон автолокалізується і утворюється сандвіч-подібний ексимер, який існує тільки у збудженому стані. Після автолокалізації екситону перенос енергії на акцептор можливий лише по механізму Ферстера. На користь запропонованої інтерпретації свідчить той факт, що розгорання смуги ФЛ сандвіч-ексимерів і падіння відношення $\Phi_{\text{Rh}}^{\text{sens}}(T)/\Phi_{\text{Rh}}^{\text{mol}}(T)$ відбуваються в одному температурному діапазоні. Таким чином, при нагріванні в інтервалі $T = 100\text{--}295\text{ K}$ квантовий вихід сенсibilізованої ФС акцептора $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ в матриці PVK зменшується не тільки внаслідок падіння $\Phi_{\text{Rh}}^{\text{mol}}$, а також і внаслідок змен-

шення ефективності переносу енергії синглетних екситонів на акцептор.

5. Висновки

1. Встановлено, що квантовий вихід ФС акцепторних молекул $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ в матрицях PERK, PVK і Cl-PVK при збудженні шляхом переносу енергії синглетними і триплетними екситонами нижчий, ніж при їх прямому збудженні в матриці PS. Окрім того, після додаткового введення в PVK з домішкою $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ молекул бензофенону, який трансформує частину синглетних екситонів у триплетні, інтенсивність сенсibilізованої ФС $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ також зменшується, тобто в PVK ефективність переносу енергії збудження синглетними екситонами вище, ніж триплетними. Ці результати ми пояснюємо тим, що в процесі міграції частина екситонів локалізується в хвостових енергетичних станах, а триплетні екситони також захоплюються глибокими пастками утвореними продуктами окислення карбазольних груп.

2. З аналізу температурних залежностей відносного квантового виходу ФС молекул $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ при прямому збудженні та їх сенсibilізованої ФС в матрицях карбазольмісних полімерів випливає, що при підвищенні температури довжини пробігу синглетних і триплетних екситонів в PERK і Cl-PVK зростають, а тому ефективність переносу енергії збільшується, тоді як у матриці PVK довжина пробігу синглетних екситонів зменшується внаслідок їх автолокалізації в ексимероутворюючих центрах. Тому при кімнатній температурі квантовий вихід сенсibilізованої ФС $\text{Vtp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ в матриці PVK майже у півтора раза нижчий, ніж у PERK, тобто PERK більш придатний для основи полімерних електролюмінесцентних пристроїв.

Роботу виконано в рамках тем НАН України В/180 "Оптичні, електрофізичні і структурні властивості неупорядкованих молекулярних систем та наноконструктив" та ВЦ/188 "Фундаментальні процеси, що визначають властивості новітніх фізичних об'єктів та матеріалів для електроніки, оптоелектроніки, фотоніки та спінтроніки".

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. Chang-Lyoul Lee, Kyung Bok Lee, Jang-Joo Kima. Polymer phosphorescent light-emitting devices doped with tris(2-phenylpyridine) iridium as a triplet emitter. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2280 (2000).
3. Weiguo Zhu, Yueqi Mo, Min Yuan, Wei Yang, Yong Cao. Highly efficient electrophosphorescent devices based on conjugated polymers doped with iridium complexes *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2045 (2002).
4. 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).
5. C.D. Muller, A. Falcou, N. Reckefuss *et al.* Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing. *Nature* **421**, 829 (2003).
6. B.C. Krummacher, Vi-En Choong, M.K. Mathai *et al.* Highly efficient white organic light-emitting diode. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 113506 (2006).
7. D.-H. Lee, J.S. Choi, H. Chae *et al.* Highly efficient phosphorescent polymer OLEDs fabricated by screen printing. *Displays* **29**, 436 (2008).
8. Sung Il Ahna, Wan Kyu Kim, Si Hong Ryu *et al.* OLED with a controlled molecular weight of the PVK (poly(9-vinylcarbazole)) formed by a reactive ink-jet process. *Organic Electronics* **13**, 980 (2012).
9. *Organic Light-Emitting Materials and Devices*, edited by Zhigang Rick Li, Hong Meng (Taylor and Francis, 2007).
10. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, edited by H. Yersin (Wiley, 2008).
11. Shang-Hui Ye, Tian-Qing Hu, Zhou Zhou *et al.* Solution processed single-emission layer white polymer light-emitting diodes with high color quality and high performance from a poly(N-vinyl)carbazole host. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 8860 (2015).
12. Yanqin Miao, Kexiang Wang, Bo Zhao *al.* High-efficiency/CRI/color stability warm white organic light-emitting diodes by incorporating ultrathin phosphorescence layers in a blue fluorescence layer. *Nanophotonics* **7**, 295 (2018).
13. E. Nengquan Li, Yu Zhang, Yiwu Quan *et al.* High-efficiency solution-processed WOLEDs with very high color rendering index based on a macrospirocyclic oligomer matrix host. *Optical Materials Express* **10**, 3208 (2018).
14. K. Landfester, R. Montenegro, U. Scherf *et al.* Semiconducting polymer nanospheres in aqueous dispersion prepared by a miniemulsion process. *Adv. Mater.* **14**, 651 (2002).
15. Ю.А. Скрышевский. Люминесценция карбазолилсодержащих полимеров с примесями хелатов иридия. *ЖПС* **75**, 323 (2008).
16. М. Поуп, Ч. Свенберг. *Электронные процессы в органических кристаллах* (Мир, 1985).
17. Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks *et al.* 100% phosphorescence quantum efficiency of Ir(III) complexes in organic semiconductor films. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 071104 (2005).
18. A. Itaya, K. Okamoto, S. Kusabayashi. Singlet excitation energy transfer in the vinyl polymers with pendant carbazolyl groups. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **50**, 22 (1977).
19. S. Tagawa, M. Washio, Y. Tabata. Picosecond time-resolved fluorescence studies of poly(N-vinylcarbazole) using a pulse-radiolysis technique. *Chem. Phys. Lett.* **68**, 276 (1979).
20. G. Peter, H. Bassler, W. Schrof, H. Port. Picosecond study of singlet exciton dynamics in polyvinylcarbazole (PVK) in the temperature range 5–300 K. *Chem. Phys.* **94**, 445 (1985).
21. М. Поуп, Ч. Свенберг. *Электронные процессы в органических кристаллах* (Мир, 1985).
22. Ю.П. Пирятинский, В.Н. Ящук, Ю.А. Черкасов и др. Люминесценция поли-N-эпоксипропилкарбазола. *ЖПС* **53**, 41 (1990).
23. Ю.А. Скрышевский. Перенос энергии синглетными и триплетными экситонами в карбазолилсодержащих полимергах. *ЖПС* **79**, 576 (2012).
24. Ю.А. Скришевський, О.Ю. Вахнін. Порівнювання ефективностей переносу енергії збудження синглетними і триплетними екситонами в карбазолилвмісних полімерах. *УФЖ* **63**, 24 (2018).
25. Ю.А. Скрышевский. Фотостабильность молекул ароматических аминов в полимерной матрице. *ЖПС* **69**, 629 (2002).
26. W.J. Finkenzeller, M.E. Thompson, H. Yersin. Phosphorescence dynamics and spin-lattice relaxation of the OLED emitter Ir(btp)₂(acac). *Chem. Phys. Lett.* **444**, 273 (2007).
27. 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).
28. И.С. Горбань, Т.П. Волкова, А.Я. Кальницкий, В.Н. Ящук. О природе бесструктурной фосфоресценции винилароматических полимеров. *УФЖ* **29**, 1267 (1984).
29. С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. *Молекулярная спектроскопия триплетного состояния* (Мир, 1972).
30. Е.А. Акимова, А.В. Стронский, А.П. Паюк и др. Запись голограммных дифракционных решеток на карбазолилсодержащих тонких полимерных пленках. *Оптоэлектрон. и полупр. техника* **49**, 31 (2014).
31. I. Glowacki, Z. Szamel, G. Wiosna-Salyga. Spectrally resolved thermoluminescence versus electroluminescence spectra of PVK doped with 1 wt% of Ir(btp)₂(acac). *Org. Electron.* **31**, 127 (2016).
32. 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).
33. Ю.А. Скрышевский. Влияние строения основной цепи макромолекулы на перенос энергии электронного возбуждения в карбазолилсодержащих полимергах. *ЖПС* **80**, 171 (2013).

Одержано 11.02.19

Yu. A. Skryshevski, A. Yu. Vakhnin

PECULIARITIES
OF ELECTRON-EXCITATION-ENERGY TRANSFER
IN CARBAZOLE-CONTAINING POLYMERS

S u m m a r y

Luminescence spectra of poly-N-vinylcarbazole (PVK), poly-N-epoxypropylcarbazole (PEPK), poly-N-vinyl-3-chlorocarbazole (Cl-PVK), and polystyrene (PS) films doped with bis[2-(2'-benzothienyl)-pyridinato-N,C^{3'}](acetylacetonate) iridium [Btp₂Ir(acac)] have been studied. The indicated carbazole-containing polymers are promising for the application in electroluminescence devices. The quantum yield of sensitized phosphorescence by Btp₂Ir(acac) molecules in carbazole-containing polymer matrices is found to be lower than at their direct excitation in the PS matrix. The additional doping of the PVK-

based composite with benzophenone, which transforms some of singlet excitons into triplet ones, diminishes the intensity of the sensitized phosphorescence of Btp₂Ir(acac) molecules, which testifies that the efficiency of energy transfer via singlet excitons is higher than via triplet ones. The results obtained can be explained by a competition between the process of energy transfer onto the acceptor site, on the one hand, and the processes of exciton localization at the tail energy states and the trapping of triplet excitons by the products of polymer oxidation, on the other hand. The quantum yield of sensitized phosphorescence by Btp₂Ir(acac) molecules in the PVK matrix is found to be almost 1.5 times lower than in the PEPK one. A conclusion is drawn that, in the PVK matrix, the process of singlet exciton autolocalization at excimer-forming centers followed by the creation of sandwich-like excimers competes with the process of excitation energy transfer onto the acceptor.