

6. Спиновая конверсия в электронно-дырочных парах.

В молекулах органических красителей нижнее возбужденное триплетное состояние имеет меньшую энергию, чем нижнее возбужденное синглетное состояние, причем излучательными являются разрешенные переходы между состояниями S_1 и S_0 , а переходы между T и S_0 - безызлучательными. Для выяснения важности процессов спиновой конверсии на фотогенерацию и рекомбинацию носителей заряда в ППК воспользуемся схемой, подобной схеме Яблонского:



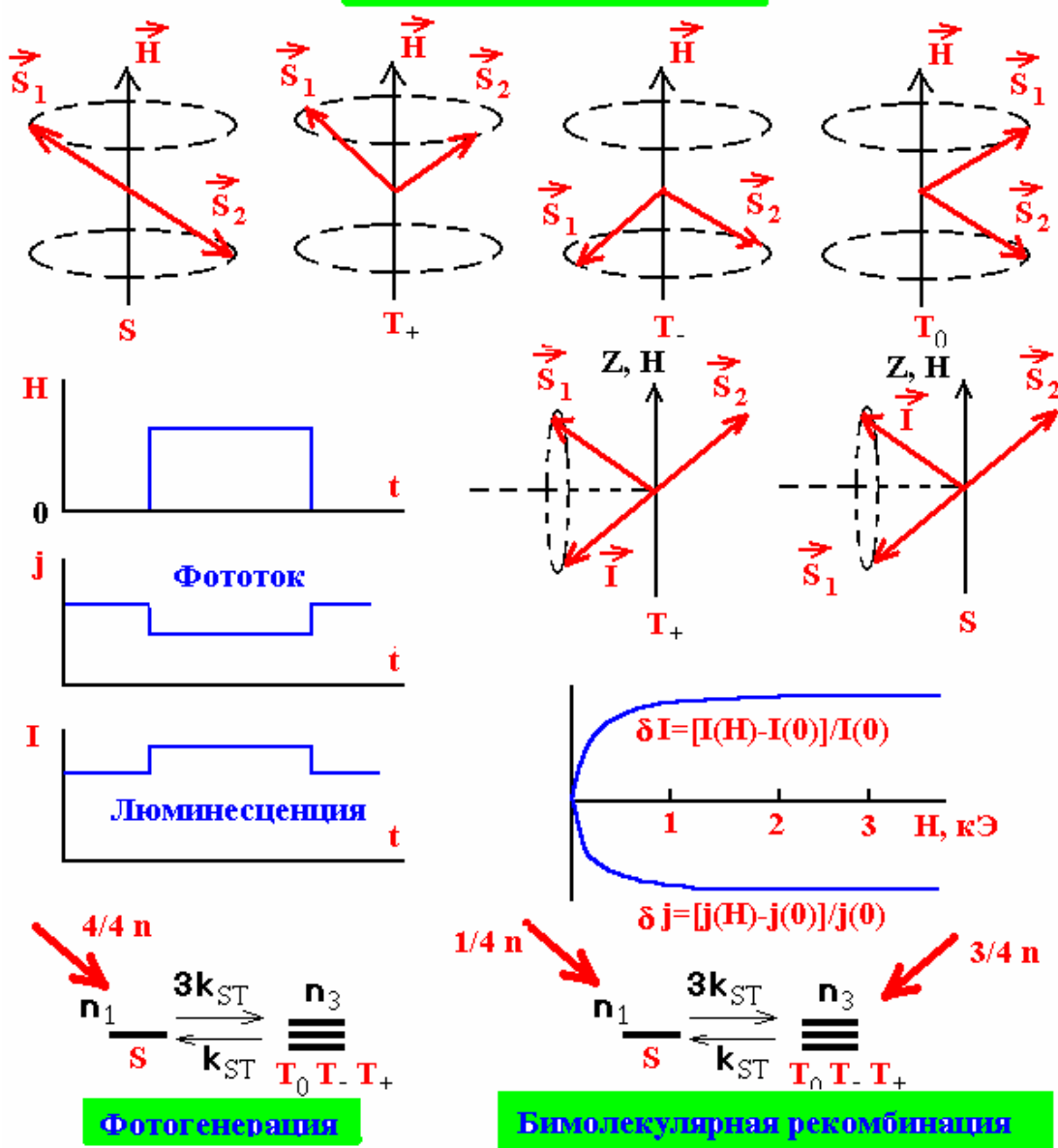
Здесь P - эффективность фотовозбуждения молекул красителя; N_1 , N_3 - концентрации молекул красителя соответственно в нижних синглетном и триплетном состояниях; n_1 , n_3 - концентрации ЭДП соответственно в синглетном (S) и трех триплетных состояниях (T_0, T_+, T_-); k_S , k_T - скорости переходов S_1-S_0 и T_1-S_0 ; k_2 , k_2^{-1} - скорости внутримолекулярной конверсии S_1-T_1 и T_1-S_1 ; k_1 , k_1^{-1} - скорости межмолекулярных электронных переходов образования и рекомбинации синглетных ЭДП; k_3 , k_3^{-1} - скорости межмолекулярных электронных переходов образования и рекомбинации триплетных ЭДП; k_{ST} - скорость спиновой конверсии ЭДП; k_η - скорость диссоциации ЭДП на свободные электрон (e^-) и дырку (p^+), которая не зависит от мультиплетности ЭДП и увеличивается с ростом напряженности внешнего электрического поля.

Центры фотогенерации носителей заряда на основе органических соединений содержат магнитные частицы (протоны, ядра атомов с большим магнитным моментом I , ионы металлов) и суммарный магнитный момент этих центров в невозбужденном основном и/или ионизированном (в результате фотогенерации) состоянии зависит от их химической и электронной структуры. Так как носителям заряда соответствуют ион-радикалы молекул, образующих зоны транспорта дырок и/или электронов, с полуцелым спиновым числом, то в реакциях рекомбинации ион-радикалов участвуют и магнитные частицы из их ближнего окружения. Поэтому именно выбор центров фотогенерации определяет скорость спиновой

конверсии в ЭДП, а следовательно – соотношение вероятностей рекомбинации или разделения носителей зарядов в этих ЭДП.

Обычно для исследования спинового состояния ЭДП используются методики, в которых проводится анализ эффекта изменения рекомбинационной люминесценции или фототока при наложении внешнего магнитного поля. Если изменение мультиплетности ЭДП происходит из-за сверх-тонкого взаимодействия неспаренных электронов с магнитными ядрами молекул (по СТВ-механизму), то при включении постоянного магнитного поля величина k_{ST} уменьшается и в зависимости от того, было ли начальное состояние ЭДП синглетным или триплетным, происходит соответственно либо увеличение интенсивности рекомбинационной люминесценции и уменьшение фототока, либо уменьшение интенсивности рекомбинационной люминесценции и увеличение фототока. Это отражено схематически на рисунке:

Спиновая конверсия ЭДП



Скорость S-T-переходов может изменяться и при взаимодействии ЭДП с парамагнитными частицами или с локальными высокоспиновыми состояниями, например с триплетными экситонами. В последнем случае изменение k_{ST}

определяется взаимодействием зарядов в ЭДП не с внешним магнитным полем, а с локальными полями, создаваемыми этими частицами. Поэтому мультиплетность ЭДП в ППК можно исследовать не только по влиянию внешнего магнитного поля на интенсивность рекомбинационной люминесценции или фотопроводимость, но и по влиянию на эти характеристики присутствие упомянутых высокоспиновых состояний. Предложенная методика определения спинового состояния ЭДП оказалась достаточно эффективной при ее использовании применительно к пленкам ППК с органическими красителями различной структуры. В частности с ее применением можно установить эффективность использования тех или иных типов молекул центров фотогенерации с точки зрения их влияния на спиновую конверсию в ЭДП.

Традиционно считалось, что фотопроводимость ППК с ионными красителями в качестве центров фотогенерации определяется только природой ионов, содержащих окрашенные хромофоры. Вместе с тем было известно, что в полимерных матрицах солеобразные красители существуют в виде как сольваторазделенных, так и контактных ионных пар. При образовании последних противоион способен оказывать существенное влияние на спектрально-люминесцентные характеристики, внутреннюю и интеркомбинационную конверсию. Поэтому природа противоиона играет важную роль в процессах фотогенерации и релаксации ЭДП. Эта проблема решена на примере катионного красителя с различными анионами, введенного в ПЭПК. На основании сравнительного анализа изменения концентраций фотогенерированных триплетных и синглетных ЭДП при замене неокрашенного аниона BF_4^- на Cl^- и I^- сделаны следующие обобщающие выводы:

- В пленках ППК с ионными красителями неокрашенный противоион может существенно влиять на процессы фотогенерации зарядов посредством индуцирования S-T-конверсии и изменения ее скорости.
- В случае увеличения эффективности фотогенерации триплетных ЭДП происходит усиление тушения фотолюминесценции внешним электрическим полем. В эксперименте этот эффект может быть спровоцирован как заменой неокрашенного противоиона, при которой усиливается S-T-конверсия, так и изменением энергии кванта света возбуждения.

Публикации.

1. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников. / Киев: Лыбидь, 1994, 176 с.
2. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. Киев: Наукова думка, 2005, 296 с.
3. Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G. Multiplicity of electron-hole pairs and its change while in photogeneration of current carriers in amorphous molecular semiconductors. // *J. Inf. Rec. Mats.*, 1994, v.21, p.37-45.
4. Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G., Syromyatnikov V.G., Fedorova L.N. Features of the exiplex mechanism of charge photogeneration in amorphous molecular semiconductors doped with the dye Rhodamine 6G. // *Advanced Materials for Optics and Electronics*, 1997, v.7, p.207-211.
5. Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G. Spin-dependent effects in charge carrier photogeneration in amorphous molecular semiconductor with charge transfer-complex centers. // *J. Chem. Phys.*, 1997, v.106 (15), p.6507-6510.

6. Davidenko N.A., Kuvshinsky N.G. Dissociation of electron-hole pairs interacting with triplet excitons in amorphous molecular semiconductors. // *Advanced Materials for Optics and Electronics*, 1997, v.7, p.255-261.
7. Давиденко Н.А., Кувшинский Н.Г. Влияние электрического поля на диссоциацию электронно-дырочных пар, взаимодействующих с триплетными экситонами в аморфных молекулярных полупроводниках. // *ФТТ*, 1997, т.39., №6, с.1020-1023.
8. Davidenko N.A., Ishchenko A.A. Spin conversion and electric field effect on photoluminescence in amorphous molecular semiconductors doped with ionic dyes. // *Chem. Phys.*, 1999, v.247, p.237-243.
9. Davidenko N., Kuvshinsky N., Kostenko L., Misik D. Spin-dependent effects in charge photogeneration mechanism in amorphous molecular semiconductors. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1998, v.324, p.71-76.
10. Гетьманчук Ю.П., Давиденко И.И., Давиденко Н.А., Мокринская Е.В., Мысык Д.Д., Мысык Р.Д. Сенсibilизация фотопроводимости полимерных композиций с наночастицами Fe_2O_3 и CdS органическим соединением с внутримолекулярным переносом заряда. // *Теорет. и эксперим. химия*. 2004, т.40, №1, с.7-11.
11. Давиденко Н.А., Спицына Н.Г., Лобач А.С., Бреусова М.О., Калашикова И.П., Костенко Л.И., Гетьманчук Ю.П., Мокринская Е.В., Гуменюк Л.Н., Чуприна Н.Г., Павлов В.А., Студзинский С.Л. Сенсibilизация светочувствительности фототермопластических голографических регистрирующих сред моно- и дифталоцианинами металлов (Zn, Dy) в присутствии Pr_2O_3 . // *Химия высоких энергий*, 2008, т.42, №1, с.50-55.