

7. Фотолюминесценция и рекомбинационная люминесценция.

В результате аннигиляции ЭДП, которой соответствует геминальная рекомбинация противоположно заряженных носителей, могут образовываться возбужденные соответственно синглетные и триплетные состояния молекул центров фотогенерации. Конечной стадией релаксации ЭДП в этом случае есть переход молекул центров фотогенерации/рекомбинации из возбужденного в основное состояние. Если возбужденное состояние синглетное, то процесс релаксации будет быстрым и может происходить с излучением света. Следовательно в ППК рекомбинационную люминесценцию можно рассматривать как один из каналов релаксации ЭДП. Однако выделить рекомбинационную люминесценцию на фоне фотолюминесценции центров поглощения света представляется не так тривиально, как это можно сделать в неорганических кристаллических и аморфных полупроводниках, в которых фотолюминесценция определяется в основном межзонными электронными переходами при рекомбинации носителей заряда.

В качестве сенсibilизаторов исследованы катионные, анионные, катион-анионный и нейтральный полиметиновые красители и катионный ксантеновый краситель R6G. В качестве полимерных матриц использованы ПЭПК, ОАГЭ и ПВК, обладающие собственной фотопроводимостью а также - поливинилбутираль, поливиниловый спирт, полистирол и полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), которые не обладают собственной фотопроводимостью. Обнаружено, что как у катионных полиметиновых красителей, так и ксантенового красителя R6G замена матриц ПС, ПВБ, ПВС, ПЭВП на ПЭПК, ОАГЭ и ПВК вызывает усиление интенсивности фотолюминесценции при возбуждении на коротковолновом краю полосы поглощения красителя. В фотопроводящих пленках с уменьшением длины волны возбуждающего света величина относительного квантового выхода люминесценции (ϕ) возрастает, проходит через максимум, а затем уменьшается. Наибольшая его величина достигается в пленках ПЭПК. Интенсивность этой люминесценции пропорциональна интенсивности возбуждающего света, но при этом ϕ не изменяется. Эффект усиления люминесценции уменьшается при удлинении полиметиновой цепи в ряду катионных красителей и при замене ПЭПК на ОАГЭ и ПВК. Этот эффект не наблюдается в полимерных пленках с анионными и нейтральными красителями, но реализуется в пленках с катион-анионным красителем в полосе его катиона. Интенсивность фотолюминесценции катионных красителей в фотопроводящих полимерах зависит от природы неокрашенного аниона и при замене BF_4^- на Γ^- она увеличивается. Обычно процессы, связанные с переносом электрона, сопровождаются тушением фотолюминесценции. Однако в нашем случае, образование ЭДП в этих процессах происходит со значительно большей вероятностью через триплетное состояние молекул, чем через синглетное. Молекулы красителя, которые переходят в триплет при фотовозбуждении, не флуоресцируют из S_1 состояния. В случае образования ЭДП часть из них переходит в синглетное состояние в процессе спиновой конверсии. Рекомбинация ЭДП происходит главным образом в этом состоянии с образованием излучательного S_1 состояния красителя. В результате, молекулы красителя, которые не должны были участвовать в флуоресцентном процессе в отсутствие фотогенерации зарядов, вносят вклад в флуоресцентный S_1-S_0 переход.

Поэтому рекомбинационная люминесценция усиливает фотолюминесценцию рассмотренных красителей.

Сформулируем основные результаты:

- При замене нефотопроводящих полимеров ПС, ПВБ, ПВС и ПЭВП, на фотопроводящие ПВК, ОАГЭ и ПЭПК интенсивность и относительный квантовый выход фотолюминесценции введенных в них катионных, катион-анионного (в полосе катиона) красителей, в отличие от анионных и нейтрального красителей, возрастает. При уменьшении длины волны света возбуждения фотолюминесценция усиливается, проходит через максимум, а затем понижается. При уменьшении длины волны света возбуждения увеличивается также тушащее действие внешнего электрического поля в пленках ПВК, ОАГЭ и ПЭПК. На фотолюминесценцию пленок ПС, ПВБ, ПВС, ПЭВП с этими красителями и на анионные красители в ПЭПК, ОАГЭ и ПВК поле не влияет.
- В ПВК, ОАГЭ и ПЭПК интенсивность рекомбинационной люминесценции при комнатных температурах уменьшается при переходе от катионных красителей к нейтральному и отсутствует для анионных цианинов. Рекомбинационная люминесценция не наблюдается при замене фотопроводящих полимеров на нефотопроводящими.
- Усиление фотолюминесценции катионных красителей уменьшается при замене полимерной матрицы ПЭПК на ПВК, что связано с увеличением молекулярной массы полимера. Оно также ослабляется при удлинении полиметиновой цепи красителей по причине уменьшения эффективности образования ЭДП.
- Усиление фотолюминесценции катионных красителей в фотопроводящих полимерах происходит за счет вклада рекомбинационной люминесценции при рекомбинации зарядов в ЭДП. Наибольшее усиление фотолюминесценции этих красителей в ПЭПК и ОАГЭ по сравнению с ПВК интерпретировано способностью первых образовывать преддимерные состояния вследствие большей подвижности их хромофорных групп, чем у ПВК. Такие состояния вблизи анионов красителя являются эффективными ловушками для неравновесных дырок. Рекомбинация дырок, освобожденных из этих ловушек, носит излучательный характер.

Для проверки предположения об аддитивности флуоресценции красителей и рекомбинационной люминесценции при аннигиляции ЭДП были проведены дополнительные экспериментальные и теоретические исследования. Исследованы процессы фотогенерации и рекомбинации носителей зарядов при облучении пленок ПЭПК с добавками полиметиновых красителей. Изучена кинетика накопления и релаксации концентрации ЭДП, времена жизни которых при комнатной температуре превышают десятки и сотни секунд. Исследованы процессы фотогенерации, рекомбинации и усиления излучательной рекомбинации носителей зарядов в пленках ПЭПК с добавками катионного полиметинового красителя. Сделан вывод, что в ПЭПК рекомбинация носителей заряда возможна с образованием синглетно-возбужденных молекул центров фотогенерации. Эффективность излучательной рекомбинации зависит от времени жизни ЭДП и взаимодействия с окружающими молекулами, влияющими на спиновую конверсию. По-видимому такие взаимодействия должны зависеть и от концентрации молекул центров фотогенерации.

Публикации.

1. Давиденко Н.А., Иценко А.А., Кувшинский Н.Г. *Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей.* Киев: Наукова думка, 2005, 296 с.
2. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Иценко А.А., Студзинский С.Л., Павлов В.А., Четыркин А.Д., Чуприна Н.Г. *Влияние постоянного электрического поля на фотолюминесценцию и фотопроводимость полимерных пленок, допированных катионными полиметиновыми красителями с концевыми группами различной*

- ионности. // *Оптика и спектроскопия*, 2009, т.106, №2, с.267-276.
3. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Спицына Н.Г., Лобач А.С., Студзинский С.Л., Карапетян А.Н. Сенсibilизация люминесценции и фотопроводимости пленок МЕН-PPV органическими красителями. // *Оптический журнал*, 2007, т.74, №10, с.41-45.
 4. Давиденко Н.А., Губа Н.Ф., Гребинская Л.Н. Фотоэлектрические характеристики полимерных композиционных карбазолсодержащих пленок с 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазолом. // *Журнал прикладной спектроскопии*, 2005, т.72, №5, с.627-631.
 5. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Студзинский С.Л. Влияние структурной жесткости молекул полиметиновых красителей на тушение их фотолюминесценции электрическим полем и фотогенерацию зарядов в пленках поли-N-эпоксипропилкарбазола. // *Химия высоких энергий*, 2003, т.37, №3, с.212-219.
 6. Давиденко Н.А., Студзинский С.Л., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Скрышевский Ю.А., Аль-Кадими А.Д. Особенности фотолюминесценции и рекомбинационной люминесценции аморфных молекулярных полупроводников, допированных органическими красителями. // *Физика и техника полупроводников*, 2002, т.36, №10, с.1248-1258.
 7. Гетманчук Ю.П., Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Костенко Л.И., Кувшинский Н.Г., Студзинский С.Л., Сыромятников В.Г. Особенности фотолюминесценции полимеров, допированных органическими красителями. // *Высокомолекулярные соединения*, 2002, №8, с.1347-1352.
 8. Давиденко Н.А., Ищенко А.А. Электролюминесценция новых окрашенных полимерных монослоев в сэндвич-структурах. // *Письма в ЖТФ*. 2002, т.28, №11, с.84-90.
 9. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Скрышевский Ю.А., Студзинский С.Л. Особенности релаксации электронного возбуждения полиметиновых красителей в фотопроводящих полимерах. // *Химическая физика*. 2002, т.21, №3, с.15-21.
 10. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Павлов В.А., Студзинский С.Л. Влияние структурной жесткости молекул полиметиновых красителей на тушение их фотолюминесценции электрическим полем в пленках поли-N-эпоксипропилкарбазола. // *Теор. и экспериментальная химия*, 2001, т.37, №4, с.241-245.
 11. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г., Сыромятников В.Г., Студзинский С.Л., Федорова Л.Н. Влияние фотопроводящей полимерной матрицы на основе карбазола на фотолюминесценцию катионных полиметиновых красителей. // *Журнал прикладной спектроскопии*, 2001, т.68, №4, с.450-454.
 12. Скрышевский Ю.А., Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кадащук А.К., Остапенко Н.И. Особенности спектрально-люминесцентных свойств скварилиевых красителей в полимерных матрицах. // *Оптика и спектроскопия*. 2000, т.88, №3, с.399-405.
 13. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кадащук А.К., Кувшинский Н.Г., Остапенко Н.И., Скрышевский Ю.А. Необычные температурные зависимости фотопроводимости и рекомбинационной люминесценции аморфных молекулярных полупроводников, допированных ионными красителями. // *ФТТ*, 1999, т.41, №2, с.203-209.
 14. Davidenko N., Ishchenko A. Peculiarity of radiative recombination of poly-N-epoxypropylcarbazole doped with polymethine dyes. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1998, v.324, p.77-82.
 15. Давиденко Н.А., Ищенко А.А. Особенности рекомбинации носителей зарядов в аморфных молекулярных полупроводниках, допированных полиметиновыми красителями. // *ФТТ*, 1998, т.40, №4, с.629-635.