

Д.А. Афанасьев<sup>1</sup>, Н.Х. Ибраев<sup>1</sup>, А.К. Нурмаханова<sup>1</sup>, А.Т. Едрисов<sup>2</sup>, Е.В. Селиверстова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт Молекулярной Нанофотоники Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

<sup>2</sup>Лаборатория солнечной энергетики, NLA, Назарбаев Университет, Астана

E-mail: [a\\_d\\_afanasyev@mail.ru](mailto:a_d_afanasyev@mail.ru), [niazibrayev@mail.ru](mailto:niazibrayev@mail.ru), [atuletaeva@mail.ru](mailto:atuletaeva@mail.ru), [azamat.yedrissov@nu.edu.kz](mailto:azamat.yedrissov@nu.edu.kz), [genia\\_sv@mail.ru](mailto:genia_sv@mail.ru)

## ОБРАЗОВАНИЕ И РЕКОМБИНАЦИЯ ЭЛЕКТРОН-ДЫРОЧНЫХ ПАР В МАТРИЦАХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИ-N-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛА, ДОПИРОВАННЫХ ПОЛИМЕТИНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ

**Аннотация:** Изучены синглетные и триплетные состояния катионного полиметинового красителя в полимерах – производных поли-N-эпоксипропилкарбазола с тяжелыми атомами различной химической природы. Показано, что присутствие тяжелых атомов в структуре полимера приводит к появлению и разгоранию фосфоресценции красителя вследствие роста спин-орбитального взаимодействия в молекуле красителя и увеличении скорости синглет–триплетных переходов. Наличие тяжелых атомов в пленке приводит к уменьшению времени жизни как замедленной флуоресценции, так и фосфоресценции полиметинового красителя. При этом дополнительным каналом релаксации возбужденных состояний красителя в полимерных пленках с дырочным типом проводимости является образование и рекомбинация электрон-дырочных пар, что проявляется в появлении рекомбинационной люминесценции. При измерении длительной люминесценции красителя во внешнем магнитном поле и без него зарегистрировано уменьшение интенсивности рекомбинационной люминесценции. Времязависимый характер магнитного эффекта и его уменьшение его величины с добавлением тяжелого атома связано с конкурирующим влиянием спин-орбитального взаимодействия и внешнего магнитного поля на спин-селективные процессы, протекающие с участием возбужденных триплетных состояний молекул красителя. Наличие тяжелого атома в полимере приводит к уменьшению времени жизни триплетных электронно-дырочных пар в полимерных композитах.

**Ключевые слова:** поли-N-эпоксипропилкарбазол, полиметиновый краситель, пленки, рекомбинационная люминесценция, эффект тяжелых атомов.

### Введение

В последнее время о солнечных батареях на основе тонких органических пленок говорят как об альтернативе солнечным батареям на основе неорганических полупроводников. Несмотря на потенциально высокую квантовую эффективность, у солнечных ячеек на основе тонких полимерных пленок есть ряд недостатков, которые не позволяют начать широкомасштабный промышленный выпуск таких солнечных батарей. Главным недостатком является низкий КПД преобразования солнечной энергии, который обычно не превышает 6%. Однако в последнее время появились сообщения о достижении более высоких значений эффективности работы полимерных солнечных ячеек, достигающих 11% [1]. Невысокий КПД обуслов-

лен низкой эффективностью генерации свободных носителей зарядов при поглощении кванта света, малой длиной диффузии экситонов, а также не оптимальной разностью уровней энергии донора и акцептора носителей заряда.

В органических солнечных ячейках, в основном, используются синглетные экситоны, которые образуются непосредственно при поглощении света [2]. В ряде работ была показана важная роль триплетного состояния в процессах преобразования световой энергии в электрическую органическими фотовольтаическими ячейками [3, 4]. Так, в работе [5] для объяснения увеличения величины напряжения холостого хода и уменьшения тока короткого замыкания, вырабатываемого солнечной ячейкой на основе 1–

(3-(2 этиламин) гексаоксикарбонил) пропи-1-фенил-Lu<sub>3</sub>N-C(80) по сравнению с (6,6)-масляной кислоты метил эфир-фенил-C(61) было установлено, что в новом веществе активно образуются и мигрируют триплетные экситоны, что приводит к изменению фотовольтаических свойств полученных солнечных ячеек.

В работе [6] при использовании органических молекул, применяемых в органических электролюминесцентных устройствах Ir(ppu)<sub>3</sub>, была усилена эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую. Такой эффект объяснялся участием в процессе образования свободных носителей заряда не только синглетных экситонов, но и триплетных. Образование триплетных экситонов было связано с увеличением спин-орбитального взаимодействия, внесенного молекулами Ir(ppu)<sub>3</sub>.

Нельзя исключать работы, в которых проводится анализ возможности использовать процесс триплет-триплетной аннигиляции и ап-конверсионной фотолюминесценции для увеличения эффективности солнечных ячеек (преобразователей солнечной энергии в электрическую) и электролюминесцентных ячеек [3,4]. В этих работах, преимущественно, идет теоретический анализ такой возможности применительно к солнечным ячейкам.

Таким образом, исследование роли триплетного состояния в процессе генерации свободных носителей заряда занимает важное место в проблеме повышения КПД органических солнечных ячеек.

Одним из активных элементов, участвующих в образовании и рекомбинации электронно-дырочных пар (ЭДП) в органических солнечных ячейках, являются красители. В этой связи важным становится природа спинового состояния молекулы красителя, в котором она оказывается после фотовозбуждения [7 – 10].

Синглетное состояние полиметиновых красителей хорошо изучено и является модельным для проведения квантово-химических методов расчета электронного состояния. Триплетное состояние и физико-химические процессы, связанные с ним, вызывают интерес исследователей в настоящее время. Полиметиновые красители, не со-

державшие тяжелый атом в своем составе, обладают высоким квантовым выходом транс-дисфотоизомеризации в синглетном возбужденном состоянии и малым квантовым выходом в триплетное состояние [7]. Однако заселение триплетного состояния полиметиновых красителей можно добиться за счет увеличения спин-орбитального взаимодействия (СОВ) в молекуле красителя под действием внешнего тяжелого атома, который включен в структуру полимерной молекулы. Предполагается, что тяжелые атомы в полимерном соединении будут усиливать СОВ в молекулах красителя [11]. Это приведет к росту концентрации долгоживущих триплетных молекул красителя и позволит увеличить вероятность образования электронно-дырочных пар в полупроводниковой полимерной матрице. Использование таких композитных материалов может существенно поднять эффективность органических солнечных ячеек, светодиодов. В работах [10, 12] освещена роль спиновых возбужденных состояний полиметиновых красителей в фотопроводимости окрашенных фотопроводящих полимерных композитов на основе поливинилбутираля (ПВБ) и поли-N-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК). Было показано, что добавление примеси КI в полимерную пленку ПЭПК – катионный полиметиновый краситель ПК (рисунок 1) приводит к снижению величины магнитного эффекта на рекомбинационной люминесценции (РЛ) в миллисекундном временном диапазоне [10, 12]. Также для пленки ПЭПК+ПК+KI на начальном участке кривой РЛ наблюдается положительный магнитный эффект.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния тяжелого атома на образование и рекомбинацию электрон-дырочных пар в нанокompозитах «поли-N-эпоксипропилкарбазол/ полиметиновый краситель».

### **Эксперимент**

В качестве объектов исследования выбран катионный полиметиновый краситель (ПК), структурная формула которого показана на рисунке 1.

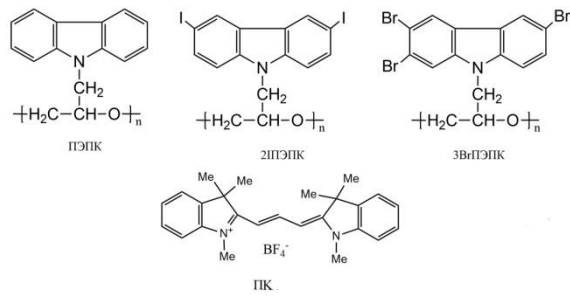


Рисунок 1 – Структурные формулы красителя ПК и полимеров

Фотоника этого красителя и механизмы образования ЭДП в ПЭПК исследованы и обсуждены в работах [10, 12].

Полимерными матрицами служили ПЭПК и полимерные соединения с различным числом тяжелых атомов – 2ПЭПК и 3ВrПЭПК. В качестве не фотопроводящей среды использовался поливинилбутираль (ПВБ). Концентрация красителя в полимерных пленках составляла 1% по отношению к массе полимера. Окрашенные полимерные пленки получены в результате высушивания раствора красителя и соответствующего полимера на стеклянных подложках.

Спектры поглощения и быстрой флуоресценции образцов измеряли на спектрометре Cary-300 и Eclipse (Agilent), соответственно. Спектрально-кинетические измерения длительной люминесценции проводили в вакуумируемом оптическом криостате. Фотовозбуждение образцов производили второй гармоникой неодимового лазера LCS-DTL-374QT. Измерение интенсивности ( $I$ ) свечения производили через 10 мкс после выключения возбуждающего света для проведения измерений в микросекундном в диапазоне времен свечения. На каждом временном интервале происходило накопление сигнала в виде числа электронных импульсов, пришедших с фотоэлектронного умножителя. Для получения удовлетворительного сигнала кинетики с образца проводили суммирование сигнала не менее 500 накоплений, в среднем накапливалось 1000 импульсов. Кроме того, кинетика затухания люминесценции пленок красителей в наносекундном временном интервале была измерена на импульсном спектрофлуорометре регистрацией в режиме время-

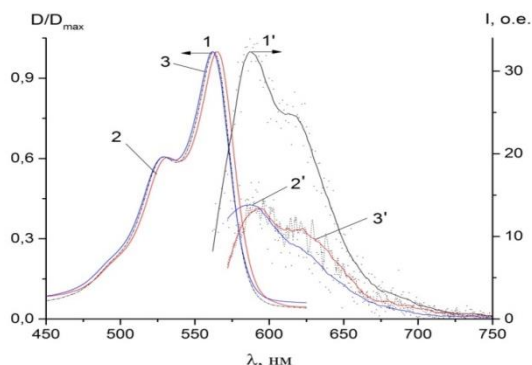
коррелированного счета фотонов (Becker&Nickl, Germany). Время жизни люминесценции в композитных пленках определялось с помощью программного обеспечения для сбора и анализа данных SPCM Image.

Кинетические измерения проводили как без внешнего магнитного поля, так и в магнитном поле. Для проведения измерений при разных температурах исследуемый образец помещали в вакуумируемый оптический криостат. Контроль температуры проводили при помощи медь-константановой термопары. Напряженность внешнего магнитного поля ( $B$ ) изменяли в диапазоне 0 – 0,5 Тл. Величину магнитного эффекта оценивали по относительному изменению интенсивности свечения в магнитном поле и в отсутствие поля по формуле  $g(B) = (I_B - I_0)/I_0$ , где  $I_B$  и  $I_0$  – интенсивности длительной флуоресценции в поле и без поля соответственно.

### Результаты и их обсуждение

В работе [12] было показано, что в этанольном растворе спектры поглощения и флуоресценции красителя ПК представлены интенсивными полосами с максимумами на 540 нм для поглощения, 570 нм для флуоресценции. В спектре поглощения ПК наблюдается дополнительный пик, сдвинутый в коротковолновую область спектра. Для флуоресценции также наблюдается пик, сдвинутый в длинноволновую область. Измеренные спектры поглощения и флуоресценции красителя в полимерных пленках представлены на рисунке 2.

Из рисунка видно, что максимум спектра поглощения красителя ПК в ПЭПК приходится на 560 нм с коротковолновым плечом около 530 нм. Полоса флуоресценции проявляет максимум около 587 нм с плечом на 617 нм. В полимерных пленках с тяжелым атомом происходит незначительный батохромный сдвиг полос поглощения и флуоресценции (таблица 1).



1, 1' – ПЭПК; 2, 2' – 2ПЭПК; 3, 3' – 3ВrПЭПК

Рисунок 2 – Спектры поглощения (1 – 3) и флуоресценции ( $\lambda_{\text{в}}=550$  нм, 1' – 3') красителя ПК в различных полимерах

При этом интенсивность флуоресценции красителя в пленках 2ПЭПК и 3ВrПЭПК почти в 2 раза меньше интенсивности свечения в ПЭПК. Такое тушение интенсивности может быть результатом усиления интерконверсии в триплетное состояние красителя за счет увеличения СОВ в полимерных композитных пленках содержащих тяжелый атом [11, 13]. Времена жизни флуоресценции красителя практически не зависят от типа полимера и равны  $1,4 \pm 0,2$  нс, как для ПЭПК, 2ПЭПК, 3ВrПЭПК, так и для ПВБ.

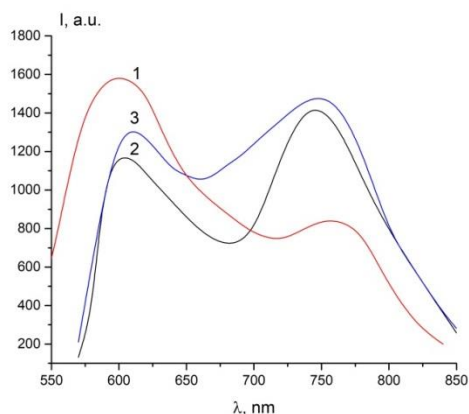
Таблица 1 – Спектральные характеристики ПК в полимерных пленках

Полимер	ПЭПК	2ПЭПК	3ВrПЭПК
$\lambda_{1 \text{ max}}$ , нм	561	565	562
$\lambda_{2 \text{ max}}$ , нм	528	530	528
$\Delta\lambda_{1/2}^a$ , нм	57	58	58
$\lambda_{\text{max}}$ , нм	587	590	587
$\lambda_{\text{max}}$ , нм	617	617	617
$\Delta\lambda_{1/2}^f$ , нм	66	68	68
$\tau$ , нс	1,3	1,5	1,4

При импульсном фотовозбуждении пленок ПЭПК, допированных ПК, при температуре  $T=100$  К наблюдается длительная люминесценция красителя, спектр которой состоит из двух полос. Коротковолновая полоса с максимумом на 600 нм спектрально совпадает со спектром быстрой флуоресценции при стационарном фотовозбуждении (рисунок 3) и обусловлена с излучательным переходом из синглет-возбужденного состо-

яния  $S_1$  в основное  $S_0$ -состояние [10, 12]. В пленках 2ПЭПК и 3ВrПЭПК с красителем ПК максимум свечения смещен на 5 – 10 нм в длинноволновую область спектра.

Также в спектре длительной люминесценции присутствует широкая полоса свечения в области 700 – 850 нм с максимумом около 750 нм, которая является полосой фосфоресценции (ФОС) красителя.



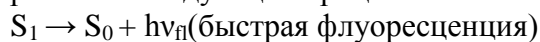
1 – ПЭПК; 2 – 2ПЭПК; 3 – 3ВrПЭПК.  $T = 100$  К

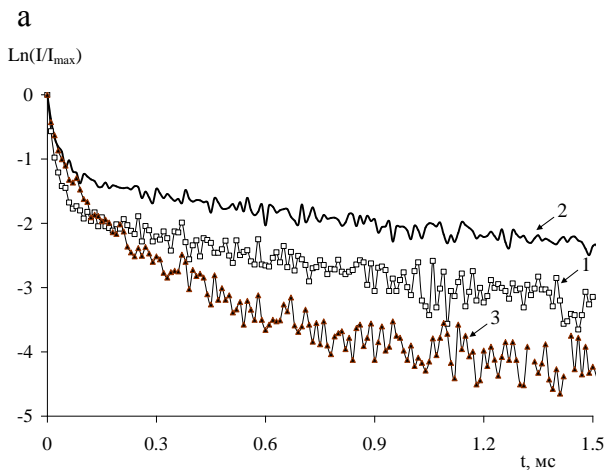
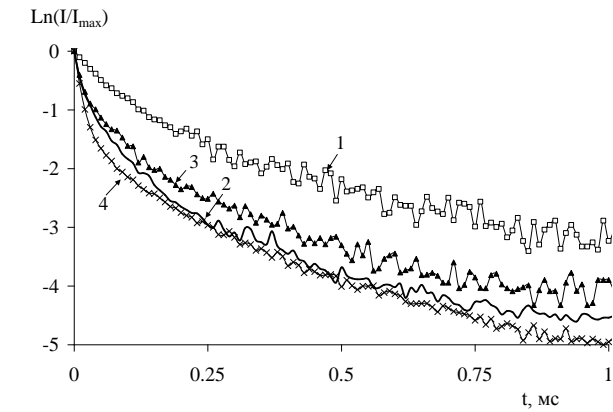
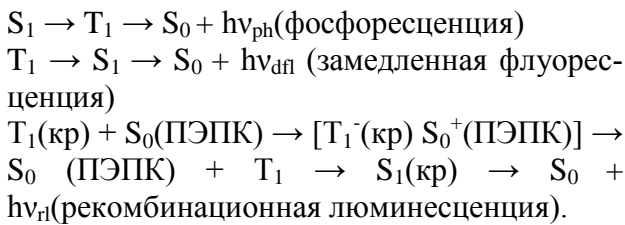
Рисунок 3 – Спектры длительной люминесценции красителя ПК в полимерных пленках:

При измерении кинетики затухания свечения с  $\lambda_{\text{max}}=600$  нм было обнаружено, что в матрице ПЭПК свечение затухает медленнее, чем в ПВБ (рисунок 4).

Время жизни, вычисленное из долговременного участка кинетической кривой затухания, для ПК в ПВБ, равно 0,5 мс, что меньше времени жизни свечения красителя в пленках ПЭПК (таблица 2). Как показано в работе [12], наблюдаемое различие длительности свечения ПК в указанных полимерах связано с присутствием в суммарном свечении доли РЛ наряду с замедленной флуоресценцией (ЗФ)  $S_1 \rightarrow S_0$ . Природа ЗФ связана с интерконверсией молекул красителя из  $T_1$  в состояние  $S_1$  [10, 12]. Более медленная РЛ связана с образованием ЭДП катион-радикала карбазольного фрагмента ПЭПК и электро-нейтрального радикала ПК.

Таким образом, в результате фотовозбуждения ПК в матрице ПЭПК получают развитие следующие процессы:





б  
1 – ПЭПК; 2 – 2ПЭПК; 3 – 3ВrПЭПК, 4 – ПВБ. T = 80 К

Рисунок 4 – Кинетики затухания (а) длительного свечения ПК ( $\lambda_{рег} = 600$  нм) и (б) фосфоресценции ( $\lambda_{рег} = 750$  нм) пленках

Для полимера 3ВrПЭПК кривые 3Ф и фосфоресценции практически накладываются друг на друга. Как видно из данных таблицы 3, в полимере 3ВrПЭПК времена жизни 3Ф и фосфоресценции практически равны, что позволяет сделать вывод, что 3Ф красителя в 3ВrПЭПК преимущественно связана с интеркомбинационным переходом из  $T_1$  состояния в  $S_1$  и последующим испусканием кванта света. Доля РЛ в интегральной интенсивности длительного свечения в

ряду полимеров: ПЭПК, 2ПЭПК и 3ВrПЭПК уменьшается.

Таблица 2 – Максимумы спектров и времена жизни свечения ПК в полимерных пленках

Полимер	ПВБ	ПЭПК	2ПЭПК	3ВrПЭПК
$^1\lambda_{max}$ , нм	585	587	590	587
$^3\Phi\lambda_{max}$ , нм	590	600	605	600
$\tau_{ДЛ}$ , мс	0,5	0,9 – 1,0	0,8 – 0,7	0,7
ФОС $\lambda_{max}$ , нм	755	750	740	750
$\tau_{ФОС}$ , мс	-	1,2	0,9	0,8
$I_{ДЛ}/I_{ФОС}$	-	1,80	0,83	0,89

Вывод об уменьшении доли рекомбинационной составляющей в интегральной интенсивности 3Ф пленок может быть более точно установлен при изучении влияния внешнего магнитного поля на интенсивность свечения. Поскольку известно, что внешнее магнитное поле не влияет на интенсивность термоактивированной 3Ф из  $T_1$  в состояние  $S_1$  [14 – 16], то увеличение или уменьшение величины магнитного эффекта позволит определить характер влияния эффекта тяжелого атома на РЛ.

Для установления роли триплетного состояния в образовании и рекомбинации ЭДП красителя ПК были проведены исследования РЛ красителя в пленках полимеров с различными тяжелыми атомами при температуре кипения жидкого азота. Понижение температуры замедляет процесс рекомбинации ЭДП до временного разрешения используемой нами системы регистрации свечения. Кроме того, согласно [11], уменьшение температуры должно ослаблять вклад термоактивированной 3Ф в суммарную интенсивность свечения.

Вид зависимости магнитного эффекта приведен на рисунке 5а. Величина  $g(B)$  падает в ряду: ПЭПК– 2ПЭПК– 3ВrПЭПК –

ПЭПК+KI (рисунок 5). Для красителя в матрице ПЭПК наблюдался отрицательный магнитный эффект, и для  $B \sim 0.5$  Тл  $g = 26\%$ . В матрицах 2ПЭПК и 3VrПЭПК влияние магнитного поля меньше. Значение  $g$  уменьшается от 10 до 6 % при значении  $B \sim 0.5$  Тл с ростом числа тяжелых атомов в полимерном звене. В пленке ПЭПК с добавкой внешнего тяжелого атома (соль KI) величина магнитного эффекта составила 5%.

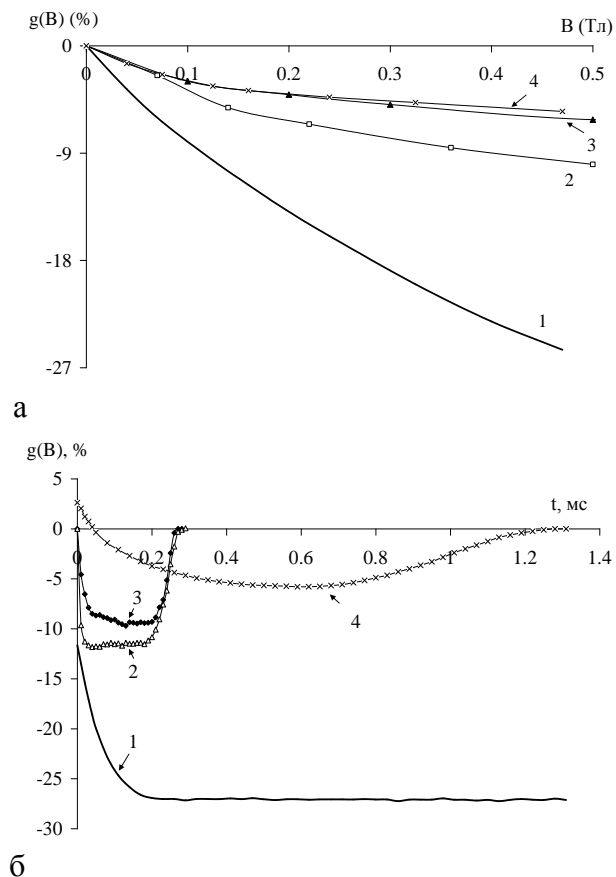


Рисунок 5 – (а) – Влияние магнитного поля на длительную люминесценцию ( $\lambda_{\text{пер}}=600$  нм) ПК в полимерных пленках. (б) – Временная зависимость магнитного эффекта: 1 – ПЭПК; 2 – 2ПЭПК; 3 – 3VrПЭПК; 4 – ПЭПК+KI

Также в полимерных пленках 2ПЭПК и 3VrПЭПК на временном диапазоне после 200 мкс происходит уменьшение величины  $g(B)$  с дальнейшим увеличением времени (рисунок 5б, кривые 2 и 3). Для пленки ПЭПК+KI уменьшение величины  $g(B)$  происходит в другом временном диапазоне, начиная с 0,6 мс и значение  $g(B)$  становится близким к 0 при  $t_{\text{пер}} \sim 1,2$  мс. Для пленки ПЭПК с полиметиновым красителем

уменьшение величины  $g(B)$  в доступном для регистрации диапазоне времен не зафиксировано.

Как известно магниточувствительной стадией является синглет-триплетная (S–T) конверсия ЭДП [15, 16]. Уменьшение интенсивности РЛ в магнитном поле показывает, что образование ЭДП в основном идет по триплетному каналу ( $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow T_{\text{ЭДП}}$ ). Магнитное поле уменьшает вероятность аннигиляции триплетных ЭДП и увеличивает вероятность их диссоциации на свободные носители заряда. ЭДП пара образована катион-радикальным фрагментом ПЭПК и электро-нейтральным радикалом ПК. Носитель заряда (электрон), оставшийся на молекуле красителя, находится в неподвижном состоянии, в то время как дырка может перемещаться по полимерной цепи ПЭПК. При преодолении кулоновского барьера дыркой связанная ЭДП может сформировать свободные носители заряда. В противоположном случае произойдет рекомбинация носителей заряда с последующим испусканием кванта света. Как показали измерения временной зависимости магнитного эффекта (рисунок 5б) наличие тяжелого атома в полимере приводит к уменьшению времени жизни триплетных ЭДП. В случае наличия внешнего тяжелого атома (ПЭПК+KI) время жизни триплетных ЭДП больше, чем в пленках 2ПЭПК и 3VrПЭПК. Таким образом, именно процессы, протекающие в полимерном звене, оказывают определяющую роль на время жизни ЭДП.

Уменьшение величины  $g(B)$  с добавлением тяжелого атома в образец связано с конкурирующим влиянием СОВ и внешнего магнитного поля на спин-селективные процессы, протекающие с участием возбужденных триплетных состояний молекул красителя. Тяжелый атом приводит к росту концентрации триплетов в образце и повышает вероятность как переходов с синглетного состояния в триплетное, так и наоборот. Это в свою очередь снижает степень влияния внешнего магнитного поля на переходы ЭДП из одного спинового состояния в другое. На временах свыше 200 мкс возможно происходит уменьшение концентрации ЭДП и уменьшение вклада рекомбинационной

флуоресценции в интенсивность суммарного свечения.

### **Заключение и выводы**

Таким образом, в полимерных матрицах с тяжелым атомом наблюдается тушение как флуоресценции, так и коротковолнового длительного свечения. При этом в полимерных матрицах происходит bathochromный сдвиг спектров поглощения и флуоресценции красителей почти на 15 – 20 нм по сравнению с растворами, однако какой-либо деформации полос поглощения и флуоресценции зарегистрировано не было. Полуширина спектров остается также постоянной. Наблюдаемые спектральные сдвиги могут быть связаны с нуклеофильной сольватацией ионов красителей и полярных групп полимеров [8].

Присутствие тяжелых атомов в структуре полимера приводит к появлению и разгоранию фосфоресценции красителей вследствие роста СОВ в молекуле красителя и увеличении скорости синглет–триплетных переходов в присутствии полимера с большим числом тяжелых атомов.

В полимерных пленках с дырочным типом проводимости и катионным красителем ПК дополнительным каналом релаксации возбужденных состояний является образование и рекомбинации ЭДП, что проявляется в появлении РЛ, которая дополняет интенсивность суммарного свечения. Во внешнем магнитном поле интенсивность РЛ уменьшается. Магнитный эффект имеет времязависимый характер вследствие конкуренции между синглетным и триплетным каналами образования ЭДП.

### **Список литературы**

1 Wenchao Zhao, Deping Qian, Shaoqing Zhang, Sunsun Li, Olle Inganäs, Feng Gao, Jianhui Hou. Fullerene-free polymer solar cells with over 11% efficiency and excellent thermal stability // *Advanced Materials*. – 2016. – Vol. 28, Issue 23. – P. 4734–4739  
 2 Chikamatsua M., Ichino Y., Takada N., Yoshida M., T. Kamata, K. Yase. Light up-conversion from near-infrared to blue using a photoresponsive organic light-emitting device // *J. Appl. Phys.*, 2002, V.92, №4, P.769-771.

3 Singh-Rachford T.N., Castellano F.N.. Photon upconversion based on sensitized triplet–triplet annihilation // *Coordination Chem. Rev.*, 2010, V.254, №21-22. P.2560-2573.  
 4 Mezyk J., Tubino R., Mech A., Meinardi F. Effect of an external magnetic field on the up-conversion photoluminescence of organic films: The role of disorder in triplet–triplet annihilation // *Phys. Rev. Lett.*, 2009, V.102, №8, P.087404(1-4).  
 5 Greenham N.C., Samuel I.D.W., Hayes G.R., Phillips R.T., Kessener Y.A.R.R., Moratti S.C., Holmes A.B., Friend R.H.. Measurement of absolute photoluminescence quantum efficiencies in conjugated polymers // *Chem. Phys. Lett.*, 1995, V. 241(1-2), P.89–96.  
 6 Liedtke M., Sperlich A., Kraus H., Baumann A., Deibel C., Wirix M.J.M., Loos J., Cardona C.M., Dyakonov V. Triplet Exciton Generation in Bulk-Heterojunction Solar Cells based on Endohedral Fullerenes // *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, V.133, P.1-8.  
 7 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. ;  
 8 Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Pavlov V.A. Photogeneration of charge carriers in the films of amorphous molecular semiconductors doped with a squarilium dye. // *Sci. Appl. Photo.*, 1999, v.41(2), p.169-174.]  
 9 Ibraev N.Kh, Seliverstova E.V., Tenhurina A.R., Ishchenko A.A., Shargaeva A.Yu. Structure and physicochemical properties of cation polymethine dyes in Langmuir–Blodgett films // *Rus. J. Phys. Chem. A*. – 2013. – Vol. 87, № 12. – P. 2082–2088.  
 10 Ibrayev N.Kh., Afanasyev D.A., Ishchenko A.A., Davidenko N.A. Role of Triplet States of Polymethine Dyes in Photogeneration of Electron–Hole Pairs in Poly(N-epoxypropylcarbazole) Films // *High Energy Chemistry* – 2013. – Vol.47, № 2. – P. 41–45.  
 11 Мак–Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир. – 1972. – 448 с.  
 12 Ibrayev N.Kh., Afanasyev D.A., Ishchenko A.A., Davidenko N.A. Specific features of the radiative relaxation of excited states of polymethine dyes of different ionicity in films



of photoconductive and nonphotoconductive polymers // *Optics and Spectroscopy*. – 2013. – Vol.114, No.1. – P. 66–71.

13 Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. – 496 с.

14 Pope M., Svenberg C. *Electronic Processes in Organic Crystals*. Trans. with English. - Moscow: Mir. – 1985. – P. 544. (In Russian)

15 Салихов К.М. 10 лекций по спиновой химии. -Казань: УНИПРЕСС, 2000, - 152 с.

16 Франкевич Е. Л., Зорянский Г.Э., Трибель М.М., Чабан А.Н., Блюмдштенгель С., Кобрянский В.М. Магнитный спиновый эффект на фотолюминесценции полимеров с системой сопряженных связей: поли-п-фенилен и поли-п-фенилен винилен // *Журн. хим. физ.* –1999. –Т. 18. – №9. – С. 27-34.

**Принято к печати 30.03.18**

**Д.А. Афанасьев<sup>1</sup>, Н.Х. Ибраев<sup>1</sup>, А.К. Нурмаханова<sup>1</sup>, А.Т. Едрисов<sup>2</sup>, Е.В.Селиверстова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт Молекулярной Нанофотоники Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан*

<sup>2</sup>*Лаборатория солнечной энергетики, NLA, Назарбаев Университет, Астана*

*E-mail: [a\\_d\\_afanasyev@mail.ru](mailto:a_d_afanasyev@mail.ru), [niazibrayev@mail.ru](mailto:niazibrayev@mail.ru), [atuletaeva@mail.ru](mailto:atuletaeva@mail.ru), [azamat.yedrissov@nu.edu.kz](mailto:azamat.yedrissov@nu.edu.kz), [genia\\_sv@mail.ru](mailto:genia_sv@mail.ru)*

## **ОБРАЗОВАНИЕ И РЕКОМБИНАЦИЯ ЭЛЕКТРОН-ДЫРОЧНЫХ ПАР В МАТРИЦАХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИ-N-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛА, ДОПИРОВАННЫХ ПОЛИМЕТИНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ**

**Аннотация.** Изучены синглетные и триплетные состояния катионного полиметинового красителя в полимерах – производных поли-N-эпоксипропилкарбазола с тяжелыми атомами различной химической природы. Показано, что присутствие тяжелых атомов в структуре полимера приводит к появлению и разгоранию фосфоресценции красителя вследствие роста спин-орбитального взаимодействия в молекуле красителя и увеличении скорости синглет-триплетных переходов. Наличие тяжелых атомов в пленке приводит к уменьшению времени жизни как замедленной флуоресценции, так и фосфоресценции полиметинового красителя. При этом дополнительным каналом релаксации возбужденных состояний красителя в полимерных пленках с дырочным типом проводимости является образование и рекомбинация электрон-дырочных пар, что проявляется в появлении рекомбинационной люминесценции. При измерении длительной люминесценции красителя во внешнем магнитном поле и без него зарегистрировано уменьшение интенсивности рекомбинационной люминесценции. Вреязависимый характер магнитного эффекта и его уменьшение его величины с добавлением тяжелого атома связано с конкурирующим влиянием спин-орбитального взаимодействия и внешнего магнитного поля на спин-селективные процессы, протекающие с участием возбужденных триплетных состояний молекул красителя. Наличие тяжелого атома в полимере приводит к уменьшению времени жизни триплетных электронно-дырочных пар в полимерных композитах.

**Ключевые слова:** поли-N-эпоксипропилкарбазол, полиметинового краситель, пленки, рекомбинационная люминесценция, эффект тяжелых атомов.



Д.А. Афанасьев<sup>1</sup>, Н.Х. Ыбраев<sup>1</sup>, Ә.Қ. Нұрмаханова<sup>1</sup>,  
А.Т. Ыдрысов<sup>2</sup>, Е.В. Селиверстова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>І.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университетінің молекулалық  
нанофотоника институты, Қарағанды, Қазақстан

<sup>2</sup>Күн энергетикасының зертханасы, NLA, Назарбаев университет, Астана

## ПОЛИМЕТИНДІК БОЯҒЫШТАР ЕНГІЗІЛГЕН ГАЛОГЕН БАР ТУЫНДЫ ПОЛИ-N-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБОЗОЛ РЕКОМБИНАЦИЯСЫ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМЫ

**Аннотация.** Әртүрлі химиялық табиғаты бар ауыр атомды поли- N-эпоксипропилкарбазол полимерінен шыққан катиондық полиметиндік бояғыштың синглеттік және триплеттік күйлері зерттелген. Полимердің құрамында ауыр атомдардың болуы, бояғыштардың молекулаларында спин-орбиталдық әсерлесудің артуы және синглет-триплеттік ауысулардың жылдамдығы артуы нәтижесі бояғышта фосфоресценцияның пайда болуы мен сөнуіне әкеледі. Сонымен қатар электрондық-кемтіктік жұптардың рекомбинациясы, кемтіктік типті өткізгіштігі бар полимерлік қабықшалардағы бояғыштардың қоздырылған күйінің қосымша релаксация каналы болып табылады, ол рекомбинациялық люминесценция кезінде байқалады. Сыртқы магнит өрісіндегі және өріс болмағандағы бояғыштардың ұзақ люминесценциясын өлшеу кезінде рекомбинациялық люминесценцияның қарқындылығының бәсеңдеуі тіркелген. Магниттік эффектін уақытқа тәуелді сипаттамасы синглеттік және триплеттік каналдар арасындағы ЭКЖ жарыса түзілу нәтижесі болып табылады.

**Түйін сөздер:** поли-N-эпоксипропилкарбазол, полиметиндік бояғыш, қабықша, рекомбинациялық люминесценция, ауыр атомдардың эффектісі.

D. Afanasyev<sup>1</sup>, N. Ibrayev<sup>1</sup>, A. Nurmakhanova<sup>1</sup>, A. Yedrissov<sup>2</sup>, E. Seliverstova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Molecular Nanophotonics, Buketov Karaganda State University,  
Karaganda, Kazakhstan

<sup>2</sup>Laboratory of solar energy, NLA, Nazarbayev University, Astana

## THE FORMATION AND RECOMBINATION OF ELECTRON-HOLE PAIRS IN THE MATRICES HALOGENATED DERIVATIVES POLY-N-EPOXYPROPYLCARBAZOLE DOPED WITH POLYMETHINE DYE

**Abstract.** Singlet and triplet states of the cationic polymethine dye in polymers – derivatives of poly-N-epoxypropylcarbazole with heavy atoms of different chemical nature are studied. It is shown that the presence of heavy atoms in the structure of the polymer leads to the appearance and buildup of the dye phosphorescence due to the growth of the spin-orbit interaction in the dye molecule and an increase in the rate of singlet-triplet transitions. An additional channel of relaxation of excited states of the dye in polymer films with a hole type of conductivity is the formation and recombination of electron-hole pairs, which is manifested in the appearance of recombination luminescence. Decrease in the intensity of recombination luminescence was recorded at measuring of the long-lived luminescence of a dye in an external magnetic field and without it. The time-dependent nature of the magnetic effect is the result of competition between the singlet and triplet channels of the formation of the electron-hole pairs.

**Keywords:** poly-N-epoxypropylcarbazole, polymethine dye, films, recombination luminescence, heavy atom effect.