

TARTU ÜLIKOOL
Füüsika-keemiateaduskond
Materjaliteaduse instituut

IRINA KÄRKKÄNEN

**ELEKTRONENERGIA ÜLEKANDE PROTSESSID POLÜVINÜÜLKARBASOOLIL
PÕHINEVATES ORGAANILISTE VALGUSDIOODIDE MATERJALIDES**

Optika ja spektroskoopia
Magistritöö

Juhendaja: vanemteadur, füüs.-mat. kand. RAIVO JAANISO

Tartu 2005

SISUKORD

Lühendid	3
1 Sissejuhatus	4
2 Kirjanduse ülevaade	6
2.1 Luminestsents ja molekulide vaheline energia ülekanne	6
2.2 Luminestsentsi kustutamine hapniku poolt	8
2.3 Elektroluminestsents ja laengukandjate liikumine organilistes valgusdiodides..	11
2.4 Orgaanilise valgusdiodi ehitus	11
2.5 Mõningatest valgusdiodides kasutatavatest materjalidest	13
3 Objektide kirjeldus ning valmistamine.....	17
3.1 Kilede kasvatamine keerutusmeetodiga	17
3.2 Polü(9-vinüülkarbasool)	17
3.3 2-(4-bifenüül)-5-(4-tert-butüülfenüül)-1,3,4 oksadiasool	18
3.4 Pt (II) meso-tetrafenüülporfüriin	18
4 Metoodika ja aparatuur	20
4.1 Neeldumis- ja kiirgusspektrite mõõtmine.....	20
4.2 Luminestsentsi kineetika mõõtmine	23
5 Tulemuste analüüs	25
5.1 Neeldumisspektrite uurimine.....	25
5.2 Luminestsentsspektrite uurimine	28
5.3 Luminestsentsi intensiivsuste sõltuvus hapniku rõhust	35
5.4 Põhiaine luminestsentsi kineetika.....	38
5.5 Plaatina tetrafenüülporfüriini luminestsentsi kineetika	41
6 Kokkuvõtte	49
7 Summary.....	51
8 Kasutatud kirjanduse loetelu	52

Lühendid

PVK – polü(9 - vinüülkarbasool)

THF – tetrahüdrofuraan

PtTPP- meso-tetrafenüülporfüriin – Pt (II)

PBD - 2-(4-bifenüül)-5-(4-tert-butüülfenüül)-1,3,4 oksadiasool

OLED – orgaaniline valgusdiod

HOMO – kõrgeim täidetud molekulaarorbitaal

LUMO – madalaim täitmata molekulaarorbitaal

ITO – indium tina oksiid

RPM – pöörete arv minutis

HBL - auke blokeeriv nivoo

ETL – elektrone transportiv kiht

EL – kiirgav kiht

HTL – auke transportiv kiht

PMMA - polümetüül-metakrülaad

1 Sissejuhatus

Orgaaniliste valgusdiodide arendamine on viimasel ajal väga aktuaalne, neid kasutatakse kuvarites, elektroonilistes paberites jne. Kuna sellised seadmed tehti valmis ainult kümmekond aastat tagasi, on kõik uurimused suunatud suurema elektroluminesentsi efektiivsuse ning luminesentsi laiema lainepikkuste piirkonda saamisele. Üks põhiline probleem selles valdkonnas on seotud asjaoluga, et luminesentsi elektronergastusel tekib singletseid ja tripletseid eksitone suhtes 1:3, kuid viimased ei anna reeglina panust luminesentsi. Seega on oluline tripletsete eksitonide “kasutusele võtmine” luminesentsi efektiivsuse tõstmiseks. Selle probleemi lahendamiseks on pakutud fosforestseeruvate värvainete sisse viimine orgaanilise valgusdiodi põhiainesse. Sellega seoses on viimasel ajal aktuaalseks muutunud polü-vinüülkarbasoolil (PVK) põhinevate ainete uurimine, millel on efektiivne energia ülekanne taolistele fosforestseeruvatele molekulidele. Samas võib orgaaniliste valgusdiodide efektiivsust piirata kontsentratsiooniline kustutamine, kui sisse viidud värvaine hulk on suur. Sellel juhul võib toimuda elektronenergia ülekanne teistele molekulitele: lisanditele või agregaatidele, mis omakorda ei anna panust diodi luminesentsile. Viimaseid protsesse on orgaanilistes valgusdiodide materjalides vähe uuritud.

Teine oluline probleem orgaanilise valgusdiodide valmistamisel on hapniku degradeeruv mõju. Eriti tugevalt mõjub singletne hapnik, mis paratamatult tekib värvaine fosforestsentsi kustutamisel. Kuigi valgusdiodid pakendatakse õhukindlalt, on pikaajaliste seadmete valmistamiseks oluline teada singletse hapniku genereerimise kiirust.

Antud materjalid on huvipakkuvad ka teise praktilise rakenduse seisukohalt – nimelt võib neid põhimõtteliselt kasutada optilistes hapnikuandurites, mis registreerivad fosforestsentsi kustumist hapniku juuresolekul. Sellisel juhul on luminesentsi kustutamine positiivne nähtus.

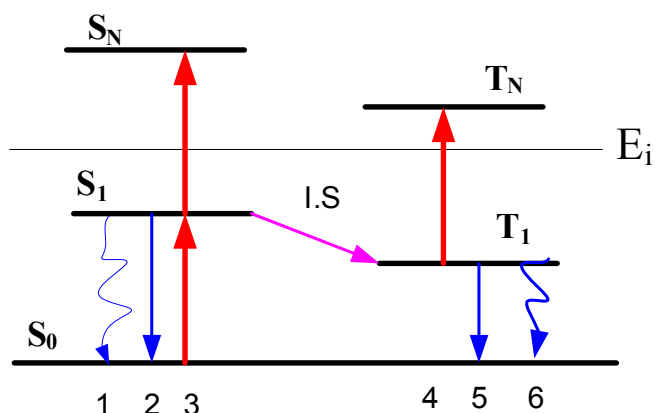
Antud töös vaadeldud probleemid on olulised värvainete lisandeid sisaldavate valgusdiodide efektiivsuse ja töökindluse seisukohast. Uuriti fotoergastatud luminesentsi Pt-porfüriinidega aktiveeritud ainetes (PVK, PVK:PBD). Eesmärgiks oli saada informatsiooni antud ainetes toimuvate energia ülekanne protsesside kohta ning uurida seda sõltuvust põhiainesse sisse viidud värvimolekulide kontsentratsioonist. Teiseks uuriti luminesentsi intensiivsuste ja kineetika sõltuvused hapniku mõjust.

Töö koosneb neljast sisulisest peatükist. Teises peatükis on toodud kirjanduse ülevaade uuritavate probleemide kohta, kolmandas peatükis on esitatud objektide valmistamise kirjeldus ning tehtud objektide nimekirjad. Neljandas peatükis kirjeldatakse kasutatud katsetehnikat- ja metoodikat. Viies peatükk koosneb töös saadud luminesentsi kineetika andmete analüüsist, mis kirjeldab energia ülekande mehhanisme ning kineetika sõltuvust polümeeri sisse viidud värviaine kontsentratsioonist. Samas on esitatud objektide neeldumis- ja kiirgusspektrid ning hapniku mõju uuringute tulemused.

2 Kirjanduse ülevaade

2.1 Luminestsents ja molekulide vaheline energia ülekanne

Luminestsents on soojuskiirgusest erinev valguskiirgus, mis tekib aine ergastamisel. Sõltuvalt ergastamise viisidest on erinevaid luminestsentsi tüübid. Fotoergastatud luminestsentsi nimetatakse fotoluminestsentsiks. Luminestsentsi kiirguses eristatakse fluorestsentsi ja fosforestsentsi, mida kirjeldab Jablonski energiatasemete diagramm (toodud lihtsustatud kujul joonisel 1). Energiatasemed molekulis võivad olla singletsed (spinnkvantarv $S=0$) ja tripletsed (spinnkvantarv $S=1$). Joonisel on esitatud põhiolek S_0 , esimene ergastatud singletne olek S_1 ja esimene ergastatud tripletne olek T_1 . Joonisel kujutatud protsessid on järgmised: mittekiirguslik relaksatsioon (1, 6), kiirguslik siire (2, 5), tripletne (4) ja singletne (3) ergastus. Joonisel kujutatud siire 2 kujutab endast fluorestsentsi ja siire 5 – fosforestsentsi. I.S on interkombinatsiooniline üleminek molekuli ergastatud singletsest olekust S_1 tripletsesse olekusse T_1 .



Joonis 1. Lihtsustatud Jablonski diagramm. E_i on ionisatsioonenergia.

Fluorestsents on kiire protsess, kuna S_1 - S_0 üleminekud on lubatud, S_1 olekus molekuli eluiga on 10^{-9} - 10^{-7} s. Fosforestsents on vastupidi aeglane protsess, sest T_1 - S_0 on keelatud üleminek ja T_1 olekus molekuli eluiga on 10^{-5} - 10 s.

Antud skeem on väga lihtsustatud, siin on näidatud ainult elektronolekud, kuid reaalses molekulis on veel võnkeolekud, mille vahel toimuvad ka võnkerelaksatsioonid ajavahemikus 10^{-12} - 10^{-13} s.

Energia ülekanne doonorilt aktseptorile toimub kahel viisil, eristatakse Försteri ja Dexteri ülekandeid [1]. Försteri ülekanne on puhas dipool-dipool ülekanne. Kui selline üleminek on keelatud, siis võib energia ülekanne olla tingitud kõrgemate multipoolide vastasmõjust või vahetusvastasmõjust.

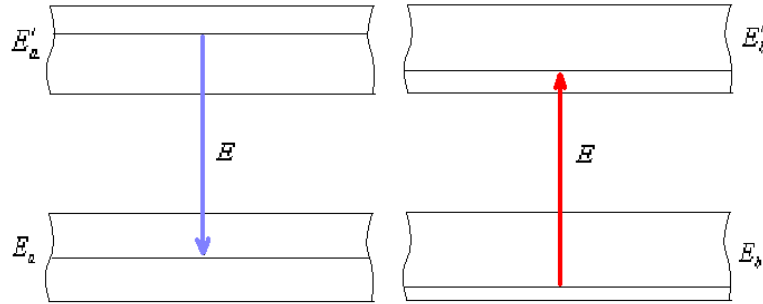
Üleminek on võimalik, kui eksisteerib energeetiline kattuvus doonori kiirgusspektri ning aktseptori neeldumisspektri vahel. Försteri üleminekute efektiivsust võib karakteriseerida Försteri raadiusega R_0 .

Förster vaatleb molekulide laiaribalisi spektreid pidevate spektritena (joonis 2) ning kasutab häiritusteooriat, kus kirjeldatakse pideva spektri üleminekute tõenäosust nõnda [1]:

$$dW = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{12}|^2 \delta(\Delta E) \quad (1),$$

kus V_{12} – vastasmõju energia maatrikselement,

$$\Delta E = E'_a - E_a - (E'_b - E_b) \quad (\text{Joonis 1})$$



Joonis 2. Energeetiliste nivooide skeem Försteri teoorias. Doonori molekul a annab energiat ja aktseptori molekul b saab energiat.

Lõpptulemusena leitakse energia ülekande tõenäosus pideva spektri korral

$$W = \frac{9\chi^2 c^4}{8\pi N_b \tau_a R^6} \int F_a(\omega) \mu_b(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} \quad (2)$$

kus χ - orientatsiooniline faktor, N_b – aktseptori kontsentratsioon, ω - ülemineku sagedus, $F_a(\omega)$ - normeeritud kiirgusspekter, väljendatud üksiku sagedusintegraali kohta, $\mu_b(\omega)$ - neeldumiskoeffitsiendi spekter, c – on valguse kiirus ja τ_a - on doonorite

ergastatud oleku loomulik eluiga. Dipool-dipool vastasmõju karakteriseerib koefitsient R^{-6} , kus R – on molekulide vaheline kaugus.

Karakteristlik vahemaa R_0 (Försteri raadius), mille korral energia ülekande tõenäosus on võrdeline spontaanse ülemineku tõenäosusega doonori molekulis, on defineeritud nõnda $W_{\tau_a} = 1$. Siis valemist (2) saame:

$$R_0^6 = \frac{9\chi^2 c^4}{8\pi N_b} \int F_a(\omega) \mu_b(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} \quad (3)$$

Dexteri vahetusvastasmõju energia ülekanne nõuab kvantmehaanilist elektroni tunnelerimist doonori ja aktseptori vahel. Võrreldes Försteri üleminekuga on selle protsessi mõjuraadius väiksem, doonori ja aktseptori vaheline kaugus peab olema 1 nm ulatuses. Dexteri vahetusvastasmõju protsessis jääb kogu süsteemi spinn samaks, kuid mitte doonori ja aktseptori oma. Nõnda toimub triplett-triplett energia ülekanne doonori ja aktseptori vahel. See on võimalik juhul, kui eksisteerib spektraalne kattumus maatriksi fosforestsentsi spektri ning doonori neeldumisspektri vahel. See tagab seisundite energeetilist kattumuse, mille vahel toimub tunneleerumine. Vahetusvastasmõju ülekande tõenäosust võib esitada kujus:

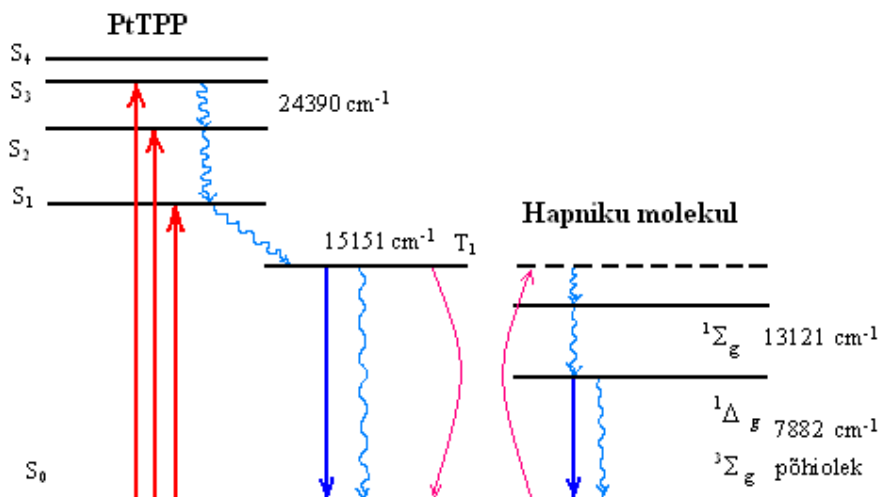
$$W_{\text{vahetus}} = \frac{2\pi}{\hbar} Z^2 \int F_a(\omega) F_b(\omega) d\omega \quad (4),$$

kus parameetrit Z , mis kirjeldab vastasmõjuvate molekulide lainefunktsioonide kattumist, võib lugeda eksponentsiaalselt sõltuvaks molekulide vahelisest kaugusest R , ning F_a ja F_b on vastavalt molekulide a ja b energeetilised spektrid.

2.2 Luminestsentsi kustutamine hapniku poolt

Hapniku molekul on efektiivne fosforestsentsi kustutaja [2-3]. See on väga eriline molekul, mille põhiolek $^3\Sigma_g$ on tripletne ja esimene ergastatud olek $^1\Delta_g$ on singeltne. Pt (II) - meso-tetrafenüülporfüriini (PtTPP) ja hapniku molekuli energianivood on kujutatud joonisel 3. Hapniku molekul difundeerub polümeeri sisse, kohtub ergastatud lisandi molekuliga, antud juhul plaatina porfüriiniga. Kui nende elektroonsed pilved kattuvad, siis toimub Dexteri tüüpi energia ülekanne, mis on joonisel kujutatud kahe kumera joonega. Selle protsessi tulemusena

porfüriini fosforesentsi intensiivsus väheneb. Hapnik läheb üle singletsesse olekusse, mis pärast kiiresti laguneb.



Joonis 3. Energia ülekanne Pt (II) meso-tetrafenüülporfüriinilt hapnikule.

Luminestsentsi integraalse signaali sõltuvust hapniku kontsentratsioonist kirjeldab Stern-Volmeri sõltuvus. Hapnikuga fosforesentsi kustutamist on võimalik kirjeldada ka kiirguse kustumisaegade kaudu. Viimast eelistatakse praktilises rakendustes kuna kustumise ajad on stabiilsemad.

Stern-Volmeri seadus on samasugune fosforesentsi intensiivsuste ja kustumisaegade jaoks:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{SV} \cdot c(O_2) \quad (5),$$

kus I_0 , τ_0 ning I ja τ on fosforesentsi intensiivsused ja eluead juhul kui hapniku süsteemis pole ning hapniku juuresolekul; $c(O_2)$ – on hapniku kontsentratsioon aines.

K_{SV} on Stern-Volmeri koefitsient, mis võrdub:

$$K_{SV} = 4\pi \cdot f \cdot D \cdot r_0 \cdot \tau_0 \quad (6),$$

kus D – hapniku difusiooni konstant,

r_0 – energia ülekande raadius,

f – koefitsient, mis arvestab, et igal värvimolekuli ja hapniku molekuli “põrkel” ei toimu energia ülekannet.

Praktikas mõõdetakse mitte hapniku kontsentratsiooni aine sees, vaid hapniku osarõhku p aine kohal. Henry seaduse järgi avaldub hapniku kontsentratsioon kujul:

$$c(O_2) = S(O_2) \cdot p \quad (7),$$

kus $S(O_2)$ on hapniku lahustuvus aines.

Paljudel orgaaniliste fosforestseeruvateainete korral on Stern-Volmeri sõltuvus mittelineaarne, I_0/I sõltuvus O_2 rõhust kujutab endast sirgest erinevat allapoole kaarduvat kõverat. Töös [4] on näidatud, et seda saab selgitada värvaine molekuli erineva mikroümbruse kaudu tahkes maatriksis, kusjuures iga mikroümbruse jaoks on oma Stern-Volmeri konstant. Kasutatakse kahe kustumisparameetriga piirkonna Stern-Volmeri mudelit, mis on matemaatiliselt kirjeldav valemiga:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{1}{\frac{f_1}{1 + K_{SV_1} p} + \frac{f_2}{1 + K_{SV_2} p}} \quad (8),$$

kus K_{SV_1} ja K_{SV_2} on erinevate mikroümbruste kustutamise konstandid ning f_1 ja f_2 on selliste konstantidega piirkondade kaalufaktorid. Üldisemalt vaadeldakse tervet mikroümbriste mittehomoogeenset ansamblit, mille Stern-Volmeri faktorid on pidevalt jaotud, näiteks Gaussi jaotuse kohaselt [5,6]:

$$G(K) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{K - \tilde{K}}{\sigma}\right)^2\right] \quad (9),$$

kus σ - on standardhälve.

A. Mills leidis oma töös [7], et negatiivsete $K - \tilde{K}$ väärtuste vältimiseks võib kasutada Gaussi jaotuses naturaallogaritmi ja tõestas, et lähendamine annab paremaid tulemusi. Vastav log-normaalne jaotus näeb välja järgmiselt:

$$G(K) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\ln(K / \tilde{K})}{\sigma}\right)^2\right] \quad (10).$$

2.3 Elektroluminestsents ja laengukandjate liikumine organilistes valgusdiodides

Elektroluminestsentsi nähtus tahkes kehas seisneb selles, et elektriline energia pooljuhis muutub vahetult valguseks. Kuuekümnendatel aastatel sünteesiti esimesed elektroluminestseeruvad orgaanilised pooljuhid. Esimene orgaaniline aine, millel mõõdeti elektroluminestsentsi, oli antratseen. Protsesse, millel põhineb elektroluminestsents, kirjeldati juba varemates töödes [8]. Ühest elektroodist tulevad elektronid ning teisest – augud, toimub laengukandjate lõksustumine ning tekib ergastatud eksiton, seejärel laguneb mainitud elektron-auk paari ergastatud seisund kiirguslikult, mille tulemuseks ongi elektroluminestsents. Eeldatakse, et augud ehk positiivsed laengukandjad liiguvad palju aeglasemalt kui negatiivselt laetud elektronid. See tekitab lokaalse laengutiheduse, mis on piisavalt suur, et tagada elektroni lõksustumist auku ümbritsevas piirkonnas.

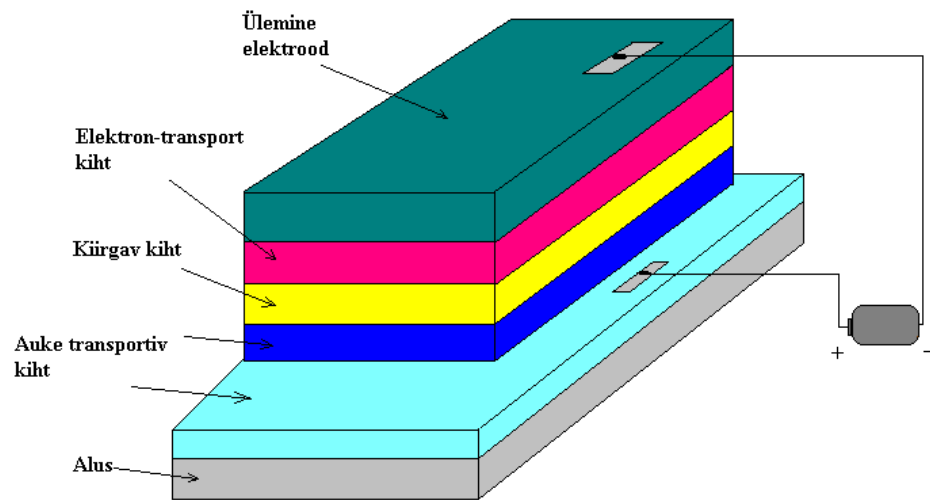
Eeldades, et elektron - augu lõksustumine on spinnist sõltumatu protsess, peavad eksitonid tekkima nii tripletsetes kui ka singletsetes konfiguratsioonides. Kusjuures tripletsetes seisundis tekib neid kolm korda rohkem. Polümeersete pooljuhtide jaoks on tõestatud, et tripletse eksitoni laengukandjate side on palju suurem võrreldes singletse eksitoniga. Tripletse konfiguratsiooniga eksitonide kiirgusliku lagunemise efektiivsus on madal. See tähendab, et 75% elektron-auk paaridest, mis võiksid kiirguslikult laguneda, praktiliselt ei anna panust elektroluminestsentsi. Tripletsete eksitonide osakaalu suurendamine on väga ahvatlev elektroluminestsentsi praktiliste rakenduste jaoks. Üks võimalus selleks on fosforestseeruvate molekulide lisamine, mis võimaldavad saada efektiivset tripletset luminestsentsi ehk fosforestsentsi. Seda võivad tagada suure aatomnumbriga elemendid, millel tugeva spinn-orbitaalse seose tõttu kasvab üleminekute efektiivsus singletsetest tripletsetesse seisunditesse. Tavaliselt kasutatakse fosforestsentsi allikana (polümeeri viidud värvainena) Ru- ja Ir-komplekse ning Pt- või Pd-(II)oktaetüül-porfüriini [9].

2.4 Orgaanilise valgusdiodi ehitus

Organiliste valgusdiodide ehk OLED'ide (Organic Light-Emitting Device) töö põhineb elektroluminestsentsil. Sellises diodis võib olla kolm või rohkem kihti. Tavaliselt koosneb ta kolmest organilistest kihist kahe kontakti vahel. Taolise seadme struktuur on kujutatud

joonisel 4 [10]. Katoodi ja anoodi vahel on vastavalt elektrone transportiv kiht, kiirgav kiht ning auke transportiv kiht.

Ülemine elektrood peab olema madala väljumistööga, tavaliselt kasutatakse termiliselt aurustatud Mg – Ag, Li – Al, Au – Al sulameid.

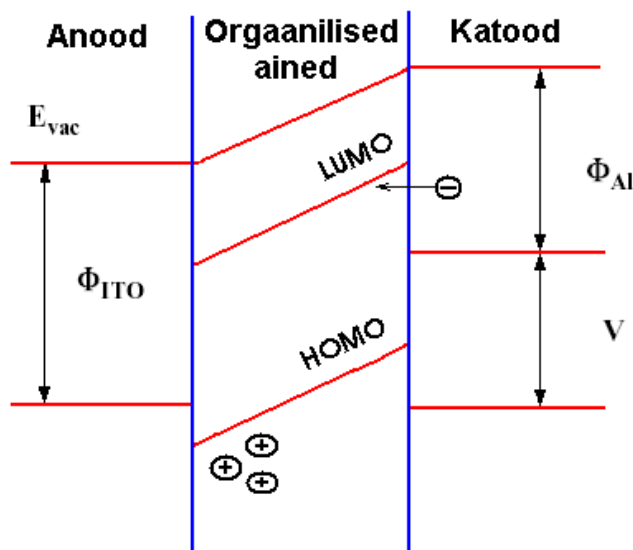


Joonis 4. Valgusdiodi ehitus

Alumine elektrood on tavaliselt valmistatud läbipaistvast pooljuhtiv indium-tinaoksiidist (ITO). ITO ühendatakse vooluallika plusskontaktiga ning metall miinuskontaktiga. Tänapäeval juba leitud ka teisi ained, mis väljutavad auke ITO asemel: Ga-In-Sn-O (GITO), Zn-In-Sn-O (ZITO), Ga-In-O (GIO) ja Zn-In-O (ZIO). Viimasel ajal püütakse teha aukjuhtivaid elektroode nanotorudest. Auke transportiv kiht võib näiteks olla N, N'-bis(3-metüülfenüül)-[1,1'-bifenüül]-4,4'-diamiin (TPD) [11]. Elektrone transportiva kihina kasutatakse tihti näiteks 8-tris-hüdroksiginoliin-alumiiniumi (Alq_3).

Orgaanilise valgusdiodi energeetilised nivood on kujutatud joonisel 5. Anoodi valents- tsooni ning orgaanilise kihi HOMO* (kõrgeim täidetud molekulaarne orbitaal) nivoo vahel on potentsiaalne barjäär aukude jaoks madal, eriti kui pärast ITO järgneb auke transportiv kiht. Samamoodi on madal barjäär elektronide jaoks katoodi ja LUMO* (madalaim mitte täidetud molekulaarne orbitaal) nivoo vahel. Katoodist sisse viidud elektronid lähevad polümeeri juhtivustsooni, ning anoodist augud valents- tsooni. Seal laengud difundeeruvad, kuni leiavad

vastaslaengud ja moodustavad eksitone. Viimased kiirgavad valgust või omakorda annavad oma energiat luminesceeruvale lisandile, ning see kiirgab valgust.



Joonis 5. Orgaanilise valgusdiodi energianivood juhul, kui diodile on rakendatud pinge.

2.5 Mõningatest valgusdiodides kasutatavatest materjalidest

Tänapäeval orgaanilistel valgusdiodidel kasutatakse väga laia hulka materjale [12-17]. Mõnede jaoks neist on põhilised spektraalsed parameetrid (luminesentsi maksimumi lainepikkus λ , S_0-S_1 ja S_0-T_1 siirete energiad, luminesentsi eluiga ja tripleti saagis Φ_T) toodud tabelis 1.

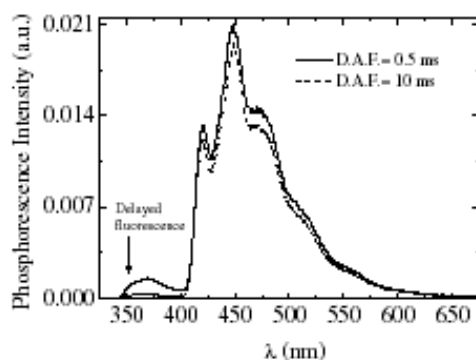
Aine	Lühend	λ , nm	$E(S_0-S_1)$, eV	$E(S_0-T_1)$, eV	Fl eluiga, μs	Φ_T , %
polü(para-vinüleen)	PPP	430	-	-	-	-
polü(fenüleen vinüleen)	PPV	500,550	-	-	-	-
CdSe/ polü (fenüleen vinüleen)	CdSe/PPV	670	-	-	-	-
diarüül (difenüül)-asendatud redeli kujuline polü(para-vinüleen)	PhLPPP	650	-	-	40	-
polü[2-metoxü, 5-(2"-etüülheksoksüü)-1,4-fenüleen-vinüleen	MEH-PPV	497	2,48	1,30	92	-

fenüül-asendatud polü(fenüleen-vinüleen)	PhPPV+PtOEP	650	-	-	20	
redeli kujuline metüül-polü(para-fenüleen)	MeLPPP	573	2,7	2,05	170	37
polü(2,5-heksüülloksüfenüleen vinüleen)	DHO-PPV	782	2,58	1,5	176	-
polü(2,5-oktüülloksüfenüleen vinüleen)	DOO-PPV	782	2,59	1,5	176	-
polü(2-bütüülloksü-5-octüülfenüül - 3-tiofeen)	PBOPT	733	2,52	1,6	57	47
polü(3-oktüültiofeen)	P3OT	711	2,83	1,65	21	77
polü(2-metoxü-5-(2'-etüülheksüoksü) -p-fenüleentsüanovinüleen)	CN-MEH-PPV	809	2,72	1,45	0	0
polü(9,9-dioktüülfluoreen)	PFO	510	3,22	2,3	108	3,1
polü(9,9-dioktüülfluoreen)+ plaatina porfüriin	PFO+PtOEP	646	-	-	0	1,5
polü(3-oktüül-4-metüültiofeen)	PMOT	636	3,77	1,95	62	66
polü(N-vinüülkarbasool)	PVK	448	-	3,0	1,56	0,085
bifenüül-p-(tert-bütüül) fenüül-1,3,4-oksadiasool	PBD	-	3,1	2,6	-	-

Tabel 1. Orgaanilistes valgusdiodides kasutatavad materjalid.

Antud töös valiti kaks põhiainet: polü(9 – vinüülkarbasool) (PVK) ja 2-(4-bifenüül)-5-(4-tert-bütüülfenüül)-1,3,4 oksadiasool (PBD) ning lisandina meso-tetrafenüülporfüriini – Pt (II) (PtTPP). See valik oli tingitud asjaolust, et PVK:PBD segu on spektraalselt väga sobilik antud porfüriini jaoks. Porfüriini neelamisspekter ja põhiaine kiirgusspekter kattuvad. See annab hea tõenäosuse, et taolises süsteemis toimub energia ülekanne põhiaainest lisanditele.

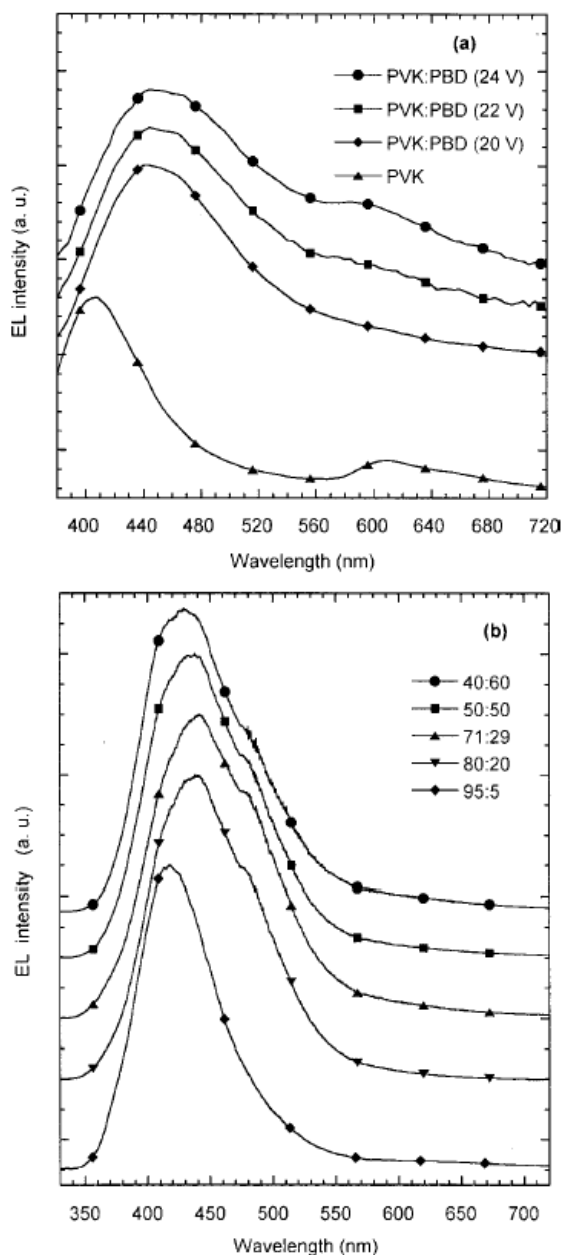
Polü(N-vinüülkarbasool) ise on suhteliselt hästi uuritud aine. Esimesed uuringuid tehti juba seitsekümnendatel aastatel, kuid tänapäeval on huvi selle aine vastu jälle kasvanud seoses orgaaniliste valgusdiodidega [18-22]. PVK on klaasjas aukjuhtiv polümeer. Artiklis [23] on uuritud PVK fosforesentsi (joonis 6) vedela lämmastiku temperatuuril. Ainet ergastati 355 nm laseriga ja näidati, et fosforesentsi maksimumid asuvad lainepikkustel 420, 448, 472 nm. See kiirgus kustutati hapniku poolt, mis tõestas, et tegemist on tõesti fosforesentsiga.



Joonis 6. PVK fosforesentsi spekter vedela lämmastiku temperatuuril [23].

2-(4-bifenüül)-5-(4-tert-butüülfenüül)-1,3,4 oksadiasool (PBD) on elektrone juhtiv orgaaniline aine. Seda kasutatakse orgaanilistes valgusdiodides koos polü(N-vinüülkarbasooliga) kas segatuna viimasega või teise kihina heterostruktuuris [24-25].

Artiklis [26] jälgiti elektroluminestsentsi orgaanilises valgusdiodis puhta PVK kihis ning PVK:PBD segus (joonis 7 (a)). On hästi näha, et PVK:PBD seguga elektroluminestsentsi maksimum on 440 nm juures, so 30 nm võrra nihutatud võrreldes puhta PVK-ga. Seda on veel paremini näha teisel graafikul (joonis 7 (b)), kus mõõtmised tehti tundliku CCD kaameraga, varieerides PVK:PBD segu proportsioone. Spektris on selgelt näha õlg 480 nm juures, mis on ilmneb tavaliselt ka fotoluminestsentsi spektris.



Joonis 7. (a) ITO/PVK/Mg:Ag ja ITO/PVK:PBD(71:29)/Mg:Al seadmete elektroluminestsentsi (EL) spekter. Kahe ainete segu EL spekter on näidatud kolme erineva pinge jaoks. (b) ITO/PVK:PBD/Ca seadme EL spekter, varieerides PVK:PBD segu kaalu proportsioonid. Seade oli otsese pinge all 12-14V, vastavad voolu tihedused olid 62-640 mA/cm², monotoonselt tõstetud PVK:PBD kontsentratsiooniga [26].

3 Objektide kirjeldus ning valmistamine

3.1 Kilede kasvatamine keerutusmeetodiga

Polümeerkiled kasvatati keerutusmeetodiga (*spin coating*), kasutades vurrkatturit SCS G3P-8. Kiled valmistati lihvitud ja puhastatud $1 \times 1 \text{ cm}^2$ kvartsalusetele ning umbes $1 \times 1,2 \text{ cm}^2$ ITO plaatidele. G3P-8 kambris asub pöörlev hoidepea, mille sees olev ava on ühendatud vaakum süsteemiga. Väikse vaakumpumba abil tekitatakse vaakum, mis hoiab hoidepeale paigaldatud kile alusplaati kinni. Vurrkattur G3P-8 on programmeeritav ning võimaldab ühes programmis seadistada järjestikku 20 erinevat keerutuskiirust, kiirendust ja aeglustust. Igale sammule programmis antakse järgmised parameetrid:

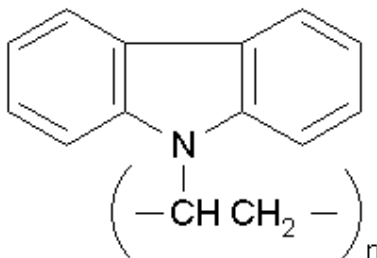
- pöörete arv minutis,
- kiirendus (*Ramp*) – aeg sekundites, mille jooksul pöörlemise kiirus lineaarselt kasvab või kahaneb antud väärtuseni sellel sammul,
- viivitus (*Dwell*) – aeg sekundites, mille jooksul süsteem pöörleb valitud pöörlemiskiirusel jne.

PVK, PVK:PBD, PVK:PBD:PtTPP kilede kasvatamiseks kasutati programme, kus pöörlemise kiirus oli $2000\text{--}4000 \text{ min}^{-1}$. Homogeensemad kiled tulid välja, kui lahus pritsiti alusele pöörlemise ajal ning suurema pöörlemiskiiruse korral.

Valmistatud kiled kuivatati ning neid hoiti ahjus temperatuuril 50°C kahe ööpäevani.

3.2 Polü(9-vinüülkarbasool)

Polü(9 - vinüülkarbasool) (PVK) saadi firmast Sigma Aldrich (secondary standard, $M_n=25000\text{--}50000$). PVK struktuur- valem on kujutatud joonisel 8

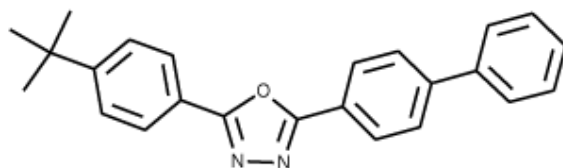


Joonis 8. Polü(9 – vinüülkarbasool)

PVK on polümeer, millel HOMO nivoo on 5.5 eV ning LUMO on 2.0 eV. Sellest võib järeldada, et PVK keelutsooni laius on 3.5 eV. Polü(N-vinüülkarbasool) on auk juhtiv polümeer. PVK kilede valmistamiseks lahustati 100mg polü(9-vinüülkarbasooli) 4 ml tetrahüdrofuraanis (THF). Kiled valmistati pöörlemiskiirusega 2000-4000 min⁻¹.

3.3 2-(4-bifenüül)-5-(4-tert-butüülfenüül)-1,3,4 oksadiasool

2-(4-bifenüül)-5-(4-tert-butüülfenüül)-1,3,4 oksadiasool (PBD) saadi samuti firmast Sigma Aldrich, puhtus 99%. Selle aine struktuurvalem on kujutatud joonisel 9.



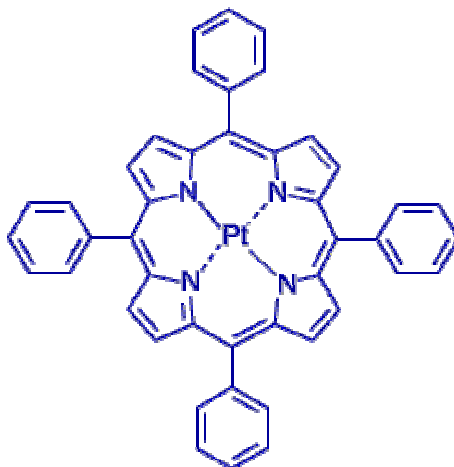
Joonis 9. 2-(4-bifenüül)-5-(4-tert-butüülfenüül)-1,3,4 oksadiasool

PBD on elektronjuhtiv orgaaniline aine, millel kõrgeim asustatud orbitaal (HOMO) on 6.52 eV, ning madalaim asustamata orbitaal (LUMO) on 2.82 eV juures. Kuna PBD on väga madala HOMO nivooga, kasutatakse seda materjali tavaliselt auke blokeeriva nivoona.

PVK-PBD segust kile valmistamiseks lahustati 20 mg PBD ja 50 mg PVK 2 ml tetrahüdrofuraanis. Kiled valmistati pöörlemiskiirusega 2000 min⁻¹.

3.4 Pt (II) meso-tetrafenüülporfüriin

Pt (II) meso-tetrafenüülporfüriin – (PtTPP) saadi firmast Porphyrin Systems, puhtus 98%. Selle värvaine keemiline valem on C₄₄H₂₈N₄Pt. Aine struktuurvalem on kujutatud joonisel 10.



Joonis10. Pt (II) Meso-tetrafenüülporfüriin

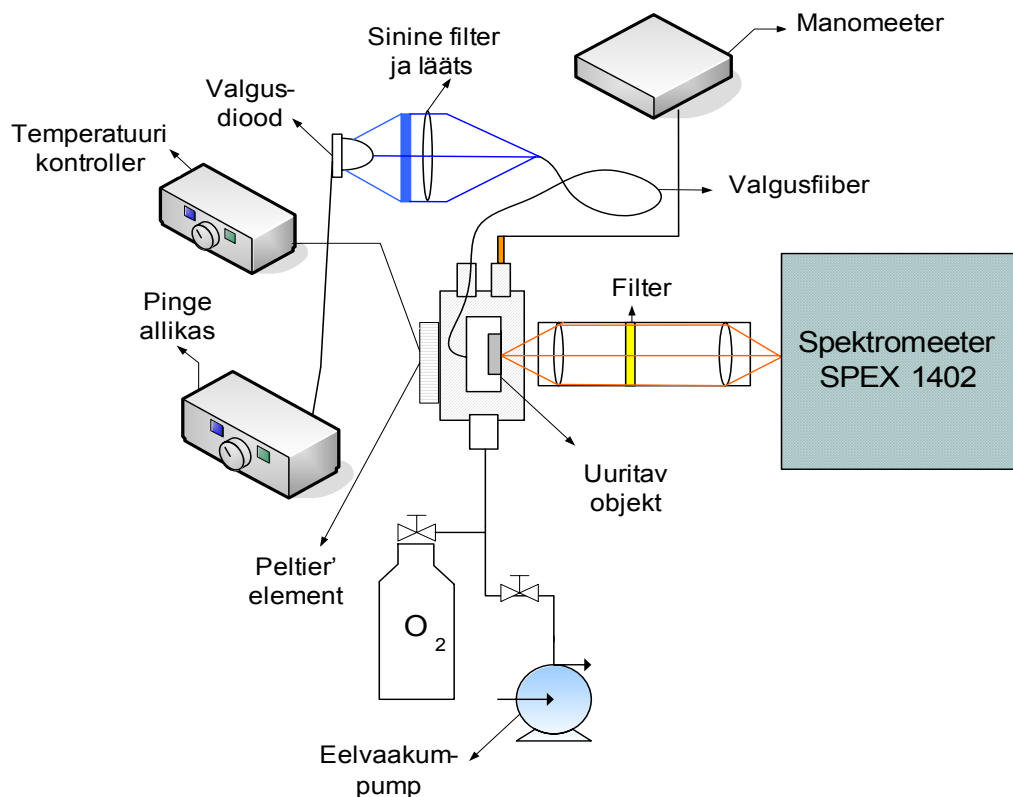
Valmistati nii puhta PVK kui ka PVK-PBD segu kiled erinevatel plaatina porfüriini kontsentratsioonidel:

- PVK-PtTPP (0,25 %). Madala värvaine kontsentratsiooniga kilede puhul on tähtis saavutada piisav kiirguse intensiivsus, selle eesmärgi saavutamiseks valmistati antud kontsentratsiooniga kiled paksemad kui ülejäänud. Keerutusmeetodiga paksemate kilede saamiseks tuleb tõsta lahuste viskoossust. Seetõttu valmistati kiled minimaalse koguse lahusti lisamisega. Kaalumisvigade vältimiseks valmistati eelnevalt värvaine lahus (1 mg PtTPP 1 ml tetrahüdrofuraanis). Mikropipeti abil lahust lisades oli võimalik värvainet täpsemalt doseerida. 50 mg PVK lahustati 125 μ l PtTPP-THF lahuses ning lisati veel 575 μ l THF.
- PVK-PtTPP (1%) kilede valmistamiseks lahustati 50 mg PVK ja 0.5 mg PtTPP 2 ml tetrahüdrofuraanis.
- PVK-PtTPP (4 %) kilede valmistamiseks lahustati 50 mg PVK ja 2 mg PtTPP 2 ml tetrahüdrofuraanis.
- PVK-PBD-PtTPP (1%) kilede valmistamiseks lahustati 71 mg PVK, 29 mg PBD ning 1 mg PtTPP 4 ml tetrahüdrofuraanis.
- PVK-PBD-PtTPP (4%) kilede valmistamiseks lahustati 54 mg PVK, 21 mg PBD ning 3 mg PtTPP 3 ml tetrahüdrofuraanis.

Kõik objektid valmistati keerutusmeetodiga, pöörlemiskiirustega 2000 ja 2500 min⁻¹.

Objekti kiirgus registreeriti spektromeetriga, mille fotokordisti muundas registreeritud footonid elektriimpulssideks. Valgusdiodi kiirgust puhastati täiendavalt sinise filtriga (C3C22), mis tõkestas diodist tuleva nõrga foonikiirguse spektri punases osas. Objektilt hajunud ergastava diodvalguse tõkestamiseks paigutati monokromaatori ette kollane filter (ЖС16). Valgusdiod töötab kahes režiimis. Kiirgusspektrite mõõtmiseks kasutati pidevat režiimi ning eluigade mõõtmiseks pulss- režiimi.

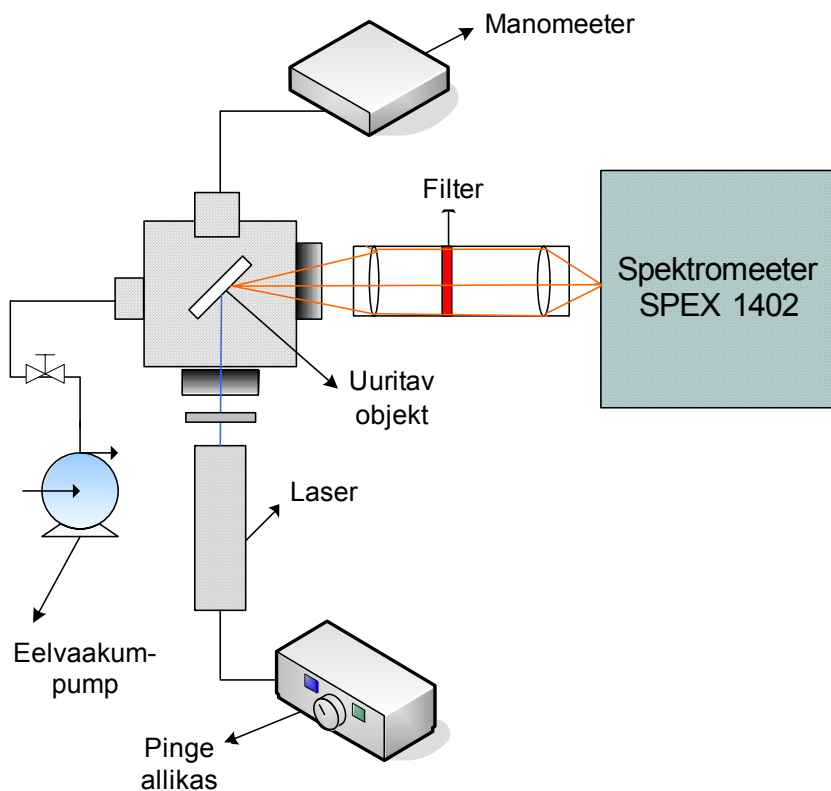
Sõltuvalt ergastamise viisist kasutati kahte erinevat vaakumkambrit. Diodiga ergastamise juhul kasutati väiksemat kambrit (K1, joonis 12), mis oli ühendatud ergastusallikaga valguskiu abil. Ultravioletsete ergastusallikate (laseriga ja Hg-Xe lambiga lainepikkusega 260 nm) puhul kasutati kvartsakendega varustatud vaakumkambrit (K2).



Joonis 12. Seadme vaakumkambriga K1 põhimõtteline skeem.

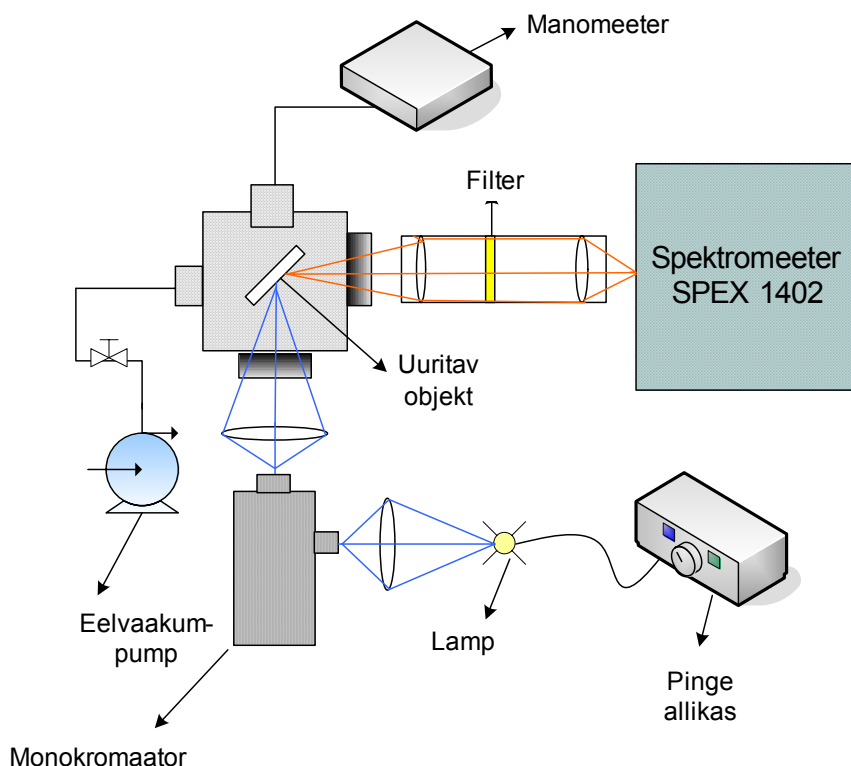
Vaakuumkambriga K1 olid ühendatud vaakummeeter, gaasiballoon ning eelvaakumpump. K1 on termostateeritud kamber, kus soojendamiseks või jahutamiseks (temperatuurivahemikus 0-50°C) kasutatakse Peltier' elementi. Kuumutamise ja jahutamise protsessi juhtis temperatuurikontroller CN77000 (Micromega). Mõõtmised teostati õhus, vaakumis ning puhtas hapnikus. Kambrist pumbati õhk välja eelvaakumpumbaga ja vajadusel täideti hapnikuga etteantud rõhul.

Laiema spektraalpiirkonna jaoks kasutati laseri või lambi ergastust. Objekt paigutati kambrisse K2 ja kiiritati laseriga või lambiga läbi kvartsakna. Seadme põhimõtteline skeem laseriga ergastamisel on kujutatud joonisel 13. Laseri kiirguse intensiivsuse nõrgendamiseks kasutati laseri ja objekti vahele neutraalseid filtreid seeriast HC. Spektrite mõõtmisel laias piirkonnas (üle 700 nm) osutus vajalikuks Nd:YAG laseri (355 nm) monokromaatorisse hajunud valguse tõkestamine KC tüüpi filtriga, et vältida difraktsioonivõre teise spektrijärgu sattumist fotoelektronkordistile.



Joonis 13. Seadme vaakumkambriga K2 põhimõtteline skeem

Lambi ergastamisel kasutati vajaliku spektrijoone eraldamiseks väikest monokromaatorit (joonis 14). Lambi jooned on 265 nm, 297 nm, 313 nm, 365 nm, 405 nm, 436 nm, 546 ning 577 nm. Mõõtmistel kasutati kõige ultravioletsemat joont lainepikkusega 265 nm. Kuna tegemist oli ühekordse monokromaatoriga, siis olid mõõdetud spektrites näha ka teised lambi jooned.



Joonis 14. Lambiga ergastamisel seadme vaakumkambri K2 põhimõtte skeem.

4.2 Luminestsentsi kineetika mõõtmine

Luminestsentsi kineetikat mõõdeti sama seadmega (joonis 11), kuid fotoelektronimpulsside registreerimiseks kasutati firma FAST ComTec P7888-1(E) multiskaalarkarti (minimaalse impulsside loendamise vahemikuga 2ns). Selleks et objekti ergastada lühikese valgusimpulsiga, saadeti impulssgeneraatori ühest kanalist signaal valgusallikale (valgusdiodid või laser) ning väikse ajanihkega teisest kanalist multiskaalari START sisendile, selleks et kaart hakkas impulsse lugema. Fotokordisti eelvõimendi NIM-väljund ühendati multiskaalari STOP sisendiga. Multiskaalar töötab nii, et impulsid, mis

tulevad START sisendile, panevad kaardi tööle ning kaart loeb etteantud aeglahutusega kõiki impulsse, mis tulevad STOP sisendile.

Valgusdiodiga mõõtmistes valiti töösagedus vahemikus 0.5-2 kHz sõltuvalt fosforesentsi eluea pikkusest. Ergastava valgusimpulsi pikkuseks valiti ~6 fosforesentsi eluea pikkust. Selle aja jooksul jõuavad ergastatud olekute asutused statsionaarsesse olekusse ning seega mõõdeti sellistes katsetes kustumist statsionaarset algolekust.

Impulss-laseriga mõõtmistes ei saa muuta ergastava valgusimpulsi pikkust (<10 ns), vaid ainult laseri töösagedust. Kuna laseriga mõõdetud luminesentsi eluead olid lühemad kui 100 ns, kasutati maksimaalset sagedust 10 kHz.

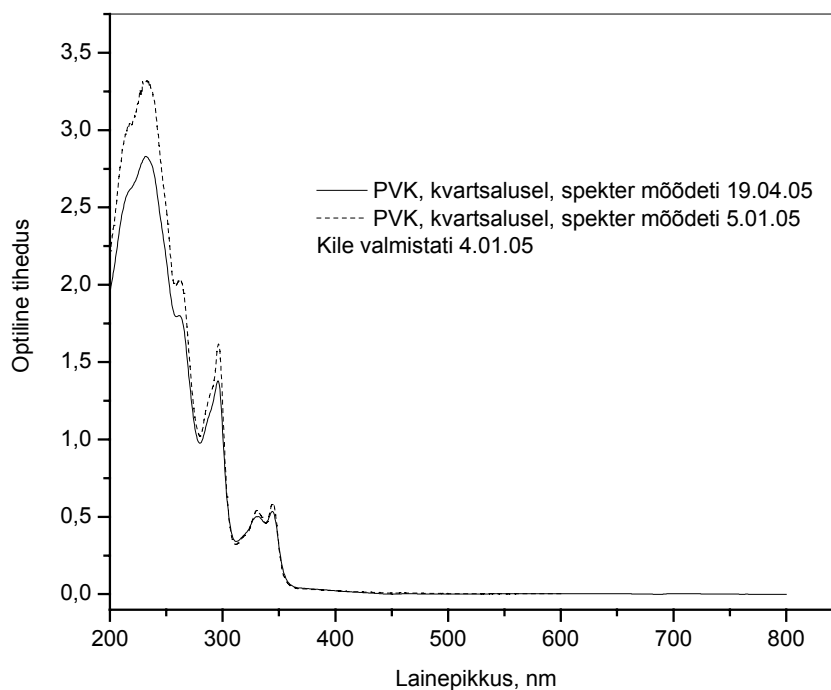
Eksperimendiandmete töötlemisel kasutati programme MathCad ja Origin.

5 Tulemuste analüüs

5.1 Neeldumisspektrite uurimine

Optilistes uuringutes saab väga palju informatsiooni neeldumisspektritest. Neeldumisspektritest on näha, mis lainepikkustel saab ergastada antud objekte, et saada fotoluminestsentsi. Värvainega objektide spektrites on peamiseks uurimise ja võrdlemise parameetriks Soret' riba, kuna viimane on värvaine molekuli kõige intensiivsem neeldumispik. Võrdluseks mõõdeti PVK, PVK-PBD ning PVK-PBD-PtTPP objektide neeldumisspektrid.

Kahe PVK kile neeldumisspektrid on toodud joonisel 15. Kiled tehti erineval ajal ning neeldumisspektrid mõõdeti kohe pärast iga kilede valmistamist. Joonisel on näha, et PVK hakkab neelama alates 360 nm ultravioletse piirkonna poole.



Joonis 15. PVK kilede neeldumisspektrid

Kasutades Beer'i seadust

$$I = I_0 \cdot 10^{-A} = I_0 \cdot e^{-\beta x} \quad (11)$$

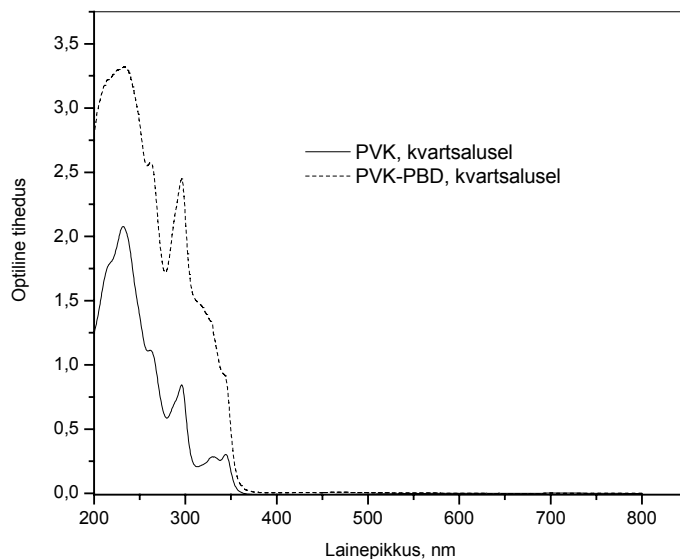
kus I – objektist läbiläinud valguse intensiivsus,
 I_0 – algne valguse intensiivsus,
 A – spektrofotomeetri poolt mõõdetav optiline tihedus
 β – neeldumiskoeffitsient,
 x – kile paksus,

saab arvutada kilede paksust, mis võrdub

$$x = \frac{A \ln 10}{\beta} \quad (12)$$

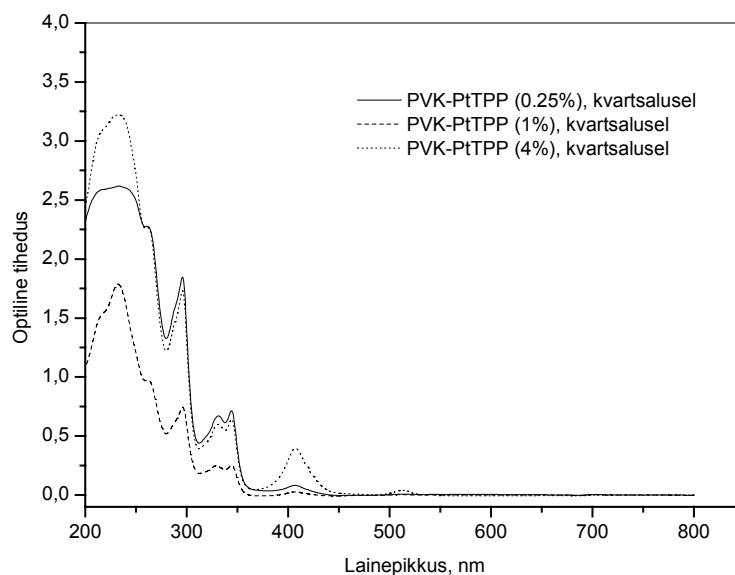
Lainepikkusel ~ 300 nm asuva PVK neeldumisriba neeldumiskoeffitsient $\beta = 2.67 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ võeti artiklist [27]. Joonisel 15 näidatud spektritega kilede paksuseks saadi 102 nm ja 57 nm. Mõlemad kiled tehti pöörlemiskiirusega 2000 min^{-1} , kuid vanema kilet hoiti ahjus 30 min ning uuema – 2 ööpäeva.

Joonisel 16 on näidatud PVK, PVK-PBD neeldumisspektrid. Nagu on näha antud ainete neeldumisspektrid veidi erinevad. 300-350 nm piirkonnas domineerib PBD neeldumine.



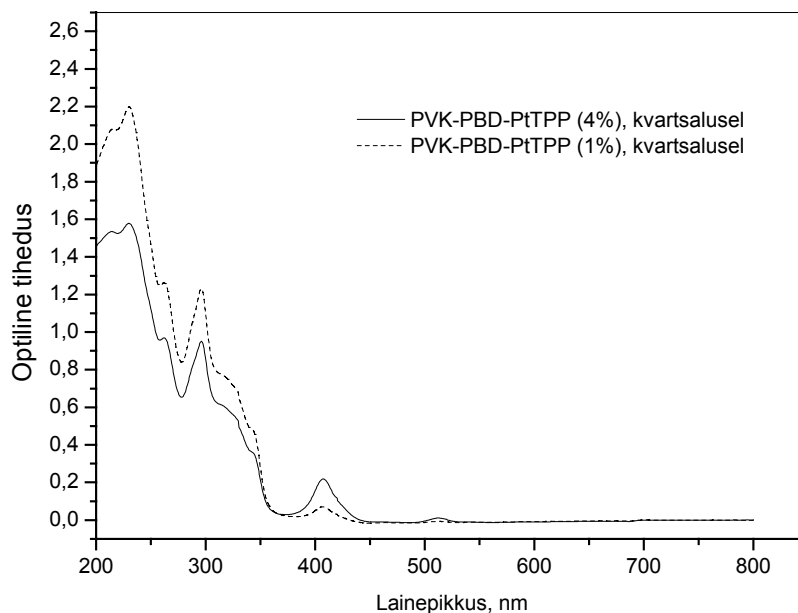
Joonis 16. PVK ja PVK-PBD neeldumisspektrid

Joonisel 17 on näidatud porfüriiniga aktiveeritud PVK neeldumisspektrid, kus on selgelt näha, et 405 nm juures ilmub uus piik (Soret' riba), mida ei ole puhtal ainel (Joonis 15). Teine suhteliselt nõrk piik, mis vastab PtTPP S_1-S_0 siirdele, asub ~520 nm piirkonnas.



Joonis 17. PVK-PtTPP (4 %), PVK-PtTPP (1 %), PVK-PtTPP (0,25 %) neeldumisspektrid

Soret' riba intensiivsus kasvab võrdeliselt värvaine kontsentratsiooniga ning kile paksusega. Kuna PVK-PtTPP (0,25%) kile tehti paksem võrreldes teistega Soret riba intensiivsus ei ole proportsionaalne teiste kontsentratsioonidega. Sama sõltuvus on ilmne ka PVK-PBD-PtTPP (1%), PVK-PBD-PtTPP (4%) objektide puhul. Joonisel 18 on toodud PVK-PBD-PtTPP kilede neeldumisspektrid.



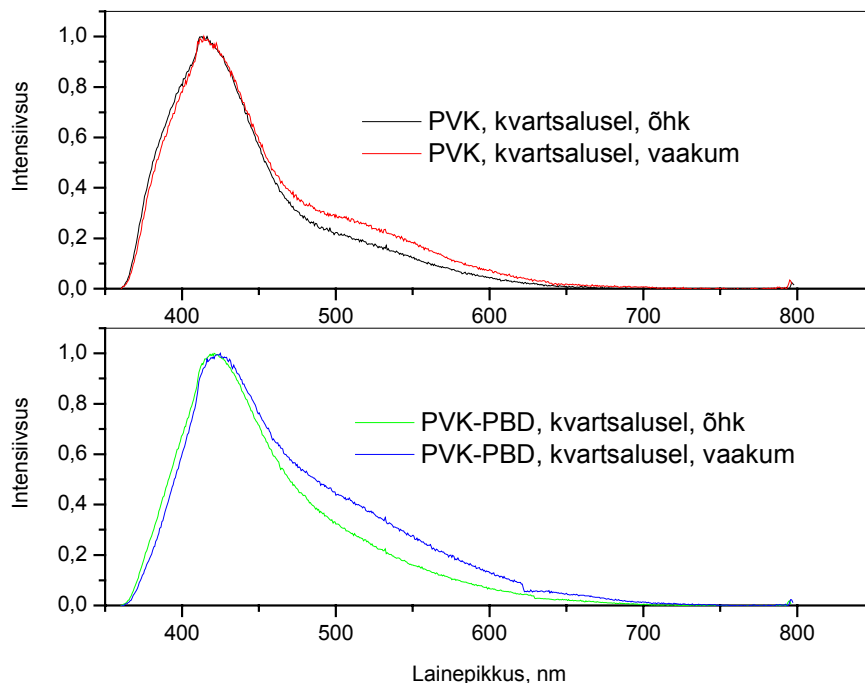
Joonis 18. PVK-PBD-PtTPP (1%), PVK-PBD-PtTPP (4%) neeldumisspektrid

5.2 Luminesentspektrite uurimine

Luminesentspektrid annavad rikkaliku informatsiooni aines toimuvate elektronenergia relaksatsiooni- ja ülekandeprotsesside kohta.

Töös kasutati kolme valgusallikat: valgusdiodi, laserit ja elavhõbedalampi. Spektrid mõõdeti 360-800 nm lainepikkuste piirkonnas lahutusega ~1 nm. Kõik spektrid on saadud toatemperatuuril ning vaakumis ($p < 1$ Torr) ja õhus ($p=755$ Torr).

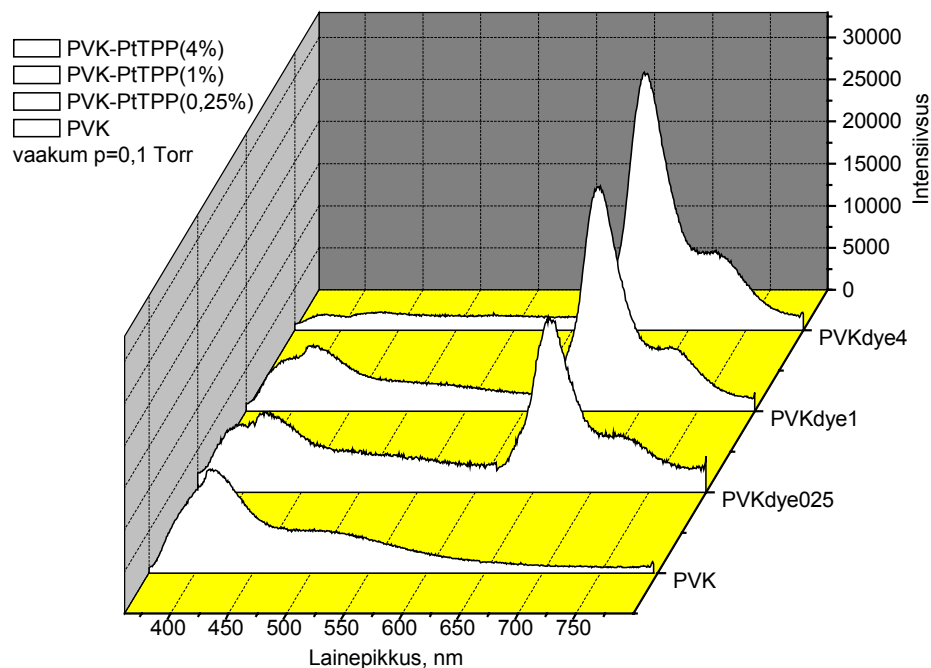
Esiteks mõõdeti PVK ja PVK-PBD segu luminesentsi laserergastusel (355 nm). Joonisel 19 on kujutatud PVK ja PVK-PBD segu normeeritud kiirgusspektrid. Vaadeldes PVK spektrit näeme laia riba, õlaga punasesse piirkonda poole. PVK kiirguspiigi maksimum on ~413 nm, aga PVK-PBD maksimum nihkub, ja tema asukoht on ~420 nm. Pikalainelisema õla intensiivsus on erinev vaakumis ja õhus.



Joonis 19. PVK ja PVK-PBD segu kiirguspektrid vaakumis ja õhus.

Kuna PVK's optilisel ergastamisel toimuvad tsoon-tsoon üleminekud, siis värvaine ergastub peamiselt energia ülekande kaudu. Sellel põhjusel oli väga huvitav vaadata kuidas sõltub PVK või PVK-PBD segu oma kiirgus, mis on sinises piirkonnas, sisseviidud värvaine kontsentratsioonist. Selleks võrreldi nelja objekti: PVK, PVK-PtTPP (0.25%, 1%, 4%).

Joonisel 20 on kujutatud PVK, PVK-PtTPP (0.25%, 1%, 4%). kiirgusspektrid. Vaadeldes antud graafikut, võib öelda, et PVK ning PtTPP vahel toimub energia ülekanne. Puhtal PVK kilel kiirgus on ainult sinises piirkonnas. Juhul kui PVK'sse sisse viidud värvaine, toimub energia ülekanne ergastatud PVK singletsetest olekutest plaatina porfüriini singletsetele olekutele, edasi singlett-triplett konversioon PtTPP T_1 olekusse ning lõpuks fosforesentsi teel üleminek põhiolekusse. Jooniselt on näha, et kontsentratsiooni suurendamisega suureneb energia ülekande osakaal, mistõttu sinine fluorestsents jääb nõrgemaks ning punase kiirgusriba intensiivsus kasvab. PVK-PtTPP (0.25%) kilel ainult osa energiast kandub värvmolekulile, samal ajal kui PVK-PtTPP (4%) juhul peaaegu kogu energia läheb PtTPP ergastamiseks.



Joonis 20. PVK, PVK-PtTPP (0.25%), PVK-PtTPP (1%), PVK-PtTPP (4%) kiirgusspektrid.

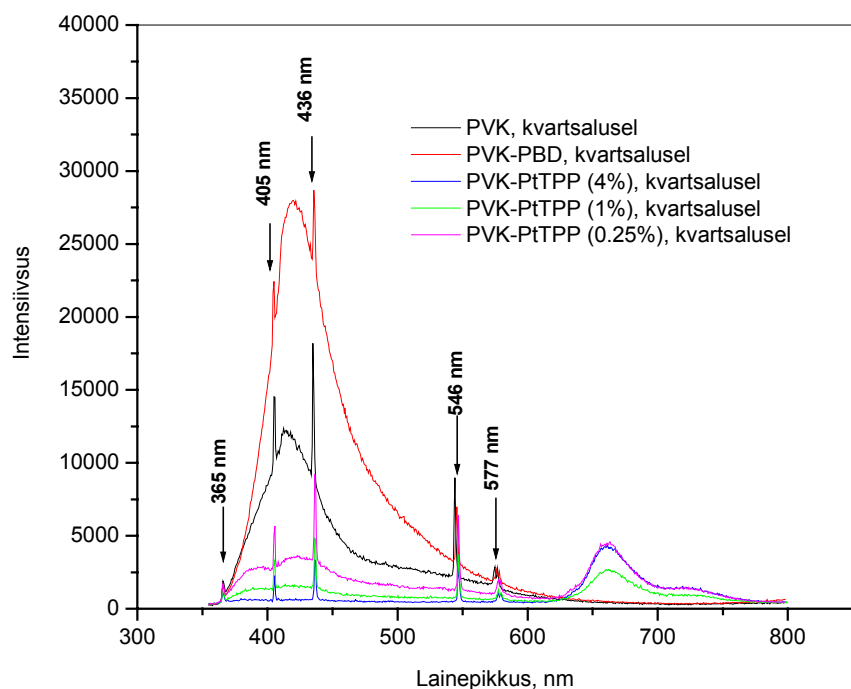
Teiseks ergastati objekte kiirgusspektride mõõtmiseks elavhõbedalambiga lainepikkusel 265 nm. Niigi saadi ergastada PVK kõrgematele ergastatud olekutele. Antud juhul võrreldi kiirgusspektrid, mis olid saadud laseri ja Hg-lambi ergastamisel, sest laseriga on võimalik ergastada ainult kõige madalatele ergastatud olekutele. Spektrid sai mõõdetud 355-800 nm lainepikkuste piirkonnas, toatemperatuuril ning õhus ($p=736$ Torr). Mõõdetud kiirgusspektrid on näidatud joonisel 21. Joonisel nooltega on näidatud Hg-lambi jooned, mis tulevad läbi monokromaatori.

Võrreldes PVK-PtTPP (0.25%, 1%, 4%) punase (664 nm) ja sinise (420 nm) ribade suhteid antud spektrites (joon. 20 ja joon.21), mis karakteriseerivad energia ülekannet põhianest värvimolekulile osakaalu, laseriga ja Hg-lambiga ergastamisel, saadi järgmised tulemused, mis on esitatud tabelis 2. Tabelist on ilmne, et lambiga on ergastamise juhul energia ülekanne efektiivsem. Ergastades objekti laseriga, mille lainepikkus on 355 nm, viime kõrgemale energia nivoole nii põhiainet, kui ka värvimolekule, kuna mõlemad neelduvad sellel lainepikkusel. Lampiga ergastamise juhul neelab ainult põhiaine ning selle molekulid

lähedavad kõrgematele ergastatud olekutele võrreldes laseri ergastamisega. Selle tulemusena on efektiivsem energia ülekanne värvimolekule.

Aine nimetus	Laser	Hg-lamp
PVK-PtTPP (0.25%)	1,1	1,2
PVK-PtTPP (1%)	1,1	1,5
PVK-PtTPP (4%)	6,5	7,1

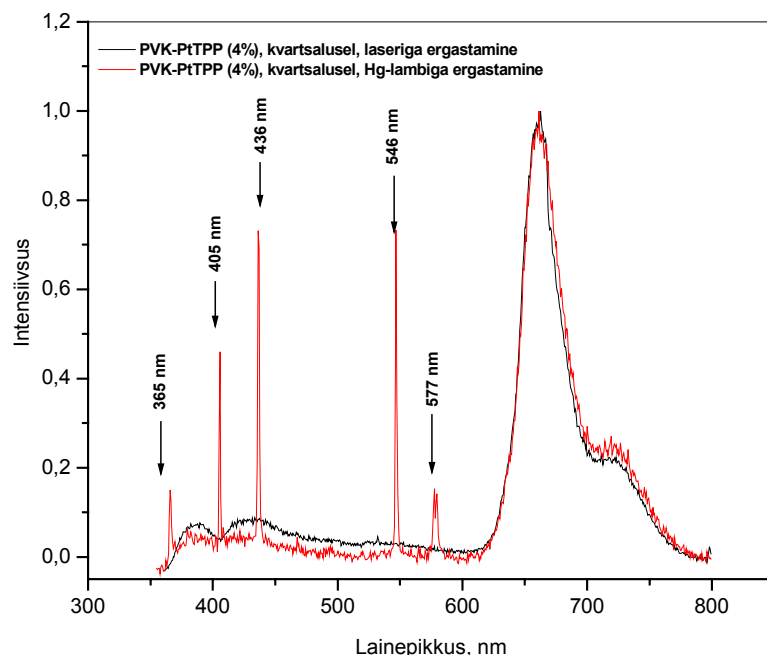
Tabel 2. PVK-PtTPP (0.25%, 1%, 4%) punase (664 nm) ja sinise (420 nm) spektriribade suhted laseriga ja lambiga ergastamisel.



Joonis 21. PVK, PVK-PBD, PVK-PtTPP (0.25%), PVK-PtTPP (1%), PVK-PtTPP (4%) luminestsents. Nooltega on näidatud elavhõbeda Hg-lambi jooned.

Joonisel 22 on esitatud PVK-PtTPP (4%) normeeritud spektrid, kus esimene on saadud laseriga ergastamisel ning teine – lambiga, nooltega on näidatud Hg-lambi jooned. Võrreldes Hg-lambiga ja laseriga saadud spektrid võib järeldada, et spektri kuju oluliselt ei muutu, piigi maksimum jääb samal kohal, kuid Hg-lambi ergastamisel rohkem PVK energiat

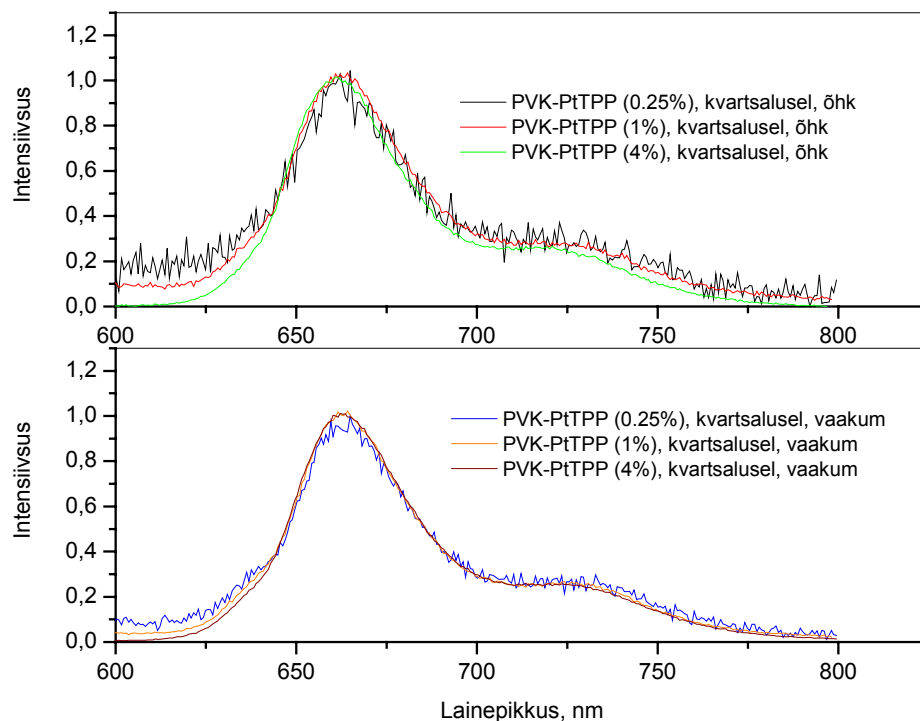
läheb värvimolekulile, see näitab PVK luminetsentsi vähenemine siinises piirkonnas. Laseriga saadud spektrid piltlikumalt näitavad PVK riba kahe maksimumitega 385 nm ja 425 nm.



Joonis 22. PVK-PtTPP (4%) luminetsents. Spektrid on saadud laseriga ja Hg-lambiga ergastamisel. Nooltega on näidatud Hg-lambi jooned.

Kõiki objekte, mis sisaldasid värvainet, uuriti ka ergastusel valgusdiodiga (405 nm) lainepikkuste vahemikus 550-800 nm. Kuna 405 nm juures põhiaine ei neela ning PtTPP molekulides on Soret riba maksimum 405 nm kohal, saime otseselt viia värvimolekulid ergastatud olekusse.

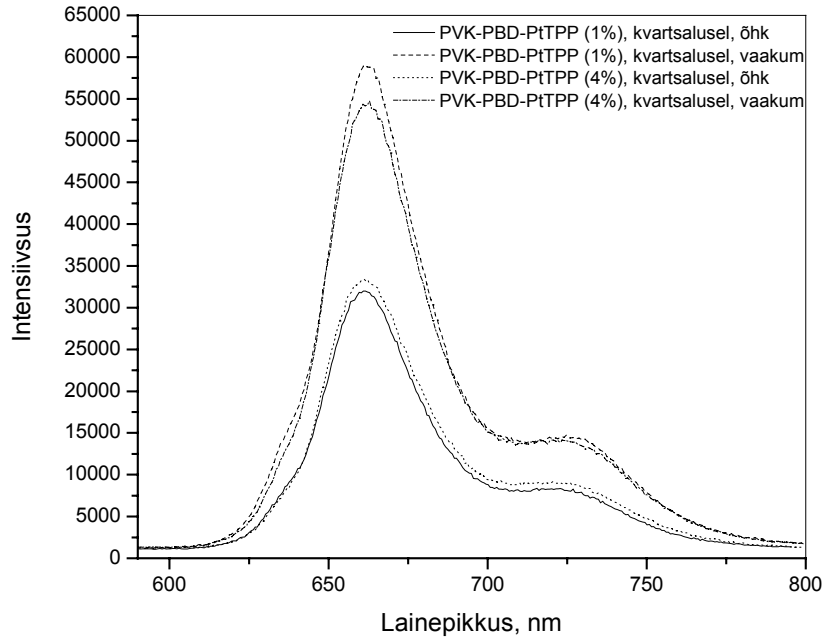
Joonisel 23 on kujutatud diodiga ergastamisel saadud PVK-PtTPP fosforestsentsi spektrid erinevatel värvaine kontsentratsioonidel (4%, 1%, 0.25%). Kõigi objektide korral tehti mõõtmised konstantsel temperatuuril $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, vaakumis ($p < 1\text{ Torr}$) ja õhus ($p=746\text{ Torr}$). Spektromeetri pilude spektraalne laius oli 1,3 nm. Vaadeldes PtTPP kiirgusspektrit, on näha, et see koosneb ühest ribast, asukohaga $\sim 664,7\text{ nm}$. Antud T_1-S_0 spektril on õlg punases piirkonnas, mille põhjuseks on võnkekordus. Jooniselt 23 ilmneb, et sõltumata üle kümne korra erinevast kontsentratsioonist, aine fosforestsentsi spektri kuju ei muutu.



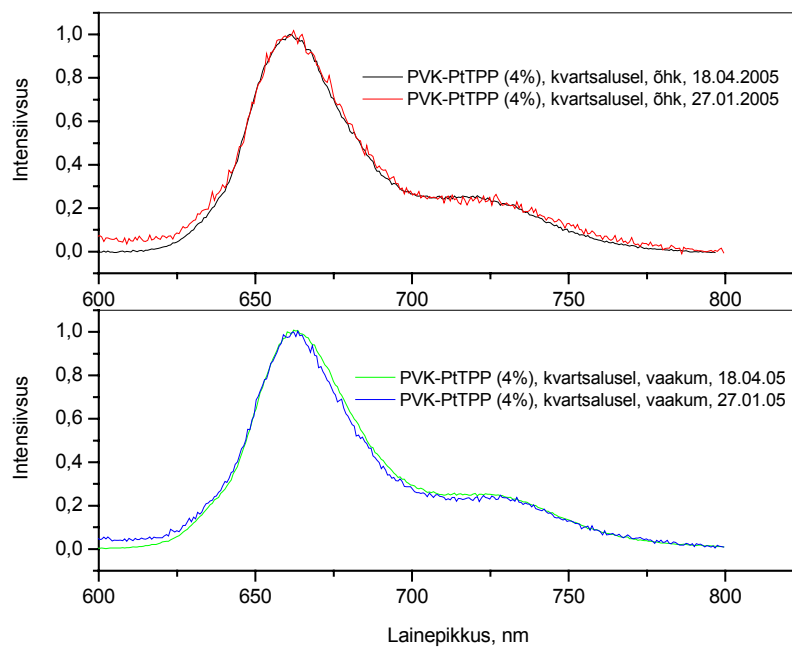
Joonis 23. PVK-PtTPP (0.25%), PVK-PtTPP (1%), PVK-PtTPP (4%) fosforestsents.

Joonisel 24 on näidatud PVK-PBD-PtTPP kilede (1%, 4%) fosforestsentsi spektrid. Samamoodi nagu mõõtmistes PVK-värvaine objektidega, tehti iga objekti jaoks mõõtmised vaakumis ja õhus ($p=748$ Torr) konstantse temperatuuri ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) juures. Kiirgusspekter koosneb ühest ribast maksimumi asukohaga ~ 661 nm ning õlast punase piirkonna pool. PBD lisamisega on piigi maksimum nihkunud veidi sinisesse piirkonda. Jooniselt 24 nähtub, et vaakumis on fosforestsentsi intensiivsus suurem. Üldiselt toimub kõikidel värvainega objektidel fosforestsentsi intensiivsuse langemine õhus ligikaudu 2 korda. See on põhjustatud fosforestsentsi kustutamisest hapniku poolt.

Oluline on ka uuemate ja vanemate objektide spektri kuju võrdlemine. Samal ajal mõõdetud, kuid kolmekuulise ajavahega valmistatud PVK-PtTPP (4%) kilede fosforestsentsi spektrid (vaakumis $p < 1$ Torr, õhus $p=748$ Torr, $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) näitasid, et spektri kuju ei muutu ajas (joonis 25). Sellega saab oletada, et värvaine ajas ei lagune, muidu kiirgusspektri kuju oleks teine.



Joonis 24. PVK-PBD-PtTPP (4%) ja PVK-PBD-PtTPP (1%) fosforestsents



Joonis 25. Erineval ajal valmistatud PVK-PtTPP (4%) objektide võrdlemine

5.3 Luminestsentsi intensiivsuste sõltuvus hapniku rõhust

Hapnikutundlike materjalide uurimisel tavaliselt kasutatakse Stern-Volmeri seadust, mida võib rakendada nii luminestsentsi intensiivsuste sõltuvusele, kui ka luminestsentsi kustumise ajalise sõltuvusele.

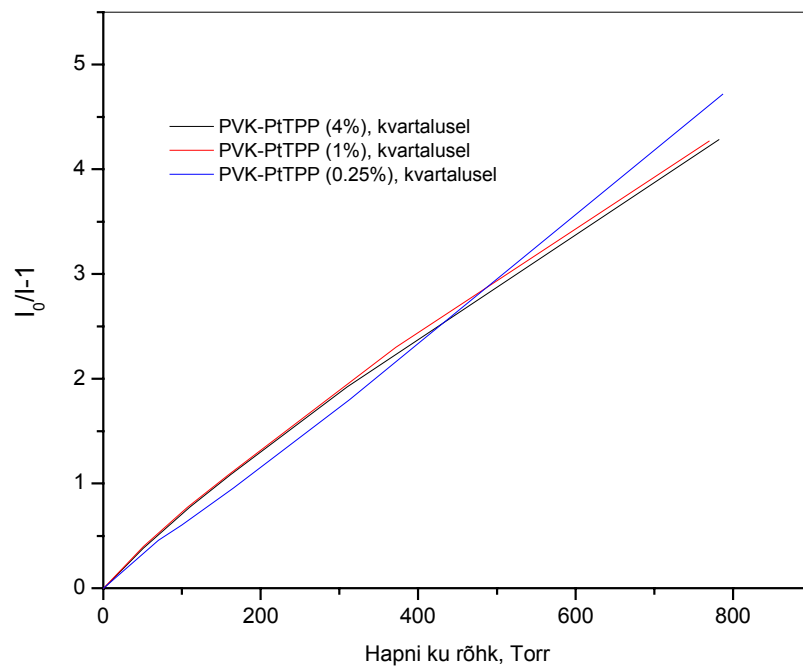
Luminestsentsi intensiivsuste sõltuvused hapniku rõhust mõõdeti PVK-PtTPP (0.25%, 1%, 4%) ja PVK-PBD-PtTPP (1%, 4%) objektidel. Kilede vananemise käigus toimuvate muutuste võrdlemiseks mõõdeti kaks PVK-PtTPP (4%) objekti, mis olid valmistatud 3 kuulise ajavahega. Kasutati termostateeritud K1 kambrit ning valgusdiodi valgusallikana. Kõik mõõtmised tehti konstantsel temperatuuril $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Puhta hapniku keskkonna saavutamiseks esiteks pumbati õhk kambrist välja, ning seejärel lasti kambrisse puhast O_2 (99,95%) gaasi baloonist. Luminestsentsi intensiivsust mõõdeti erinevatel hapniku rõhkudel: 50 Torr, 100 Torr, 159 Torr (partsiaalne hapniku normaalrõhk õhus), 200 Torr jne, kuni 760 Torri.

Stern-Volmeri seaduse järgi luminestsentsi intensiivsuse hapnikuga kustumise sõltuvus on järgmine (valemid (5) ja (7)):

$$\frac{I_0}{I} = 1 + Kp \quad (14),$$

kus p – on hapniku rõhk, K – Stern-Volmeri konstant hapniku rõhu suhtes, I_0 – intensiivsus vaakumis ning I – on antud hapniku rõhul saadud luminestsentsi intensiivsus.

Joonisel 26 on esitatud graafik, mis kirjeldab fosforestsentsi intensiivsuste sõltuvust hapniku rõhust. Objektil PVK-PtTPP (0.25%) leitud sõltuvus (sinine joon) on peaaegu lineaarne ja allub üsna hästi Stern-Volmer lineaarse seadusele. Samas teistel objektidel kontsentratsiooniga 1% ja 4% (vastavalt punane ja must jooned) leitud sõltuvustel on mittelineaarne iseloom,



Joonis 26. PVK-PtTPP kilede fosforesentsi intensiivsuse sõltuvus hapniku rõhust.

Lineaarse funktsiooniga lähendamisel, kasutades programmi Origin, saadi järgmised Stern-Volmeri koefitsiendid (tabel 3).

Objekt	K /kTorr ⁻¹ /	K viga /kTorr ⁻¹ /	Objekti valmistamisaeg
PVK-PtTPP(4%)	5,4	0,17	18.04.2005
PVK-PtTPP(1%)	5,5	0,17	18.04.2005
PVK-PtTPP(0,25%)	6,0	0,07	18.04.2005
PVK-PBD-PtTPP(1%)	4,9	0,07	18.04.2005
PVK-PBD-PtTPP(1%)	4,2	0,05	27.01.2005
PVK-PtTPP(4%)	5,5	0,08	4.01.2005

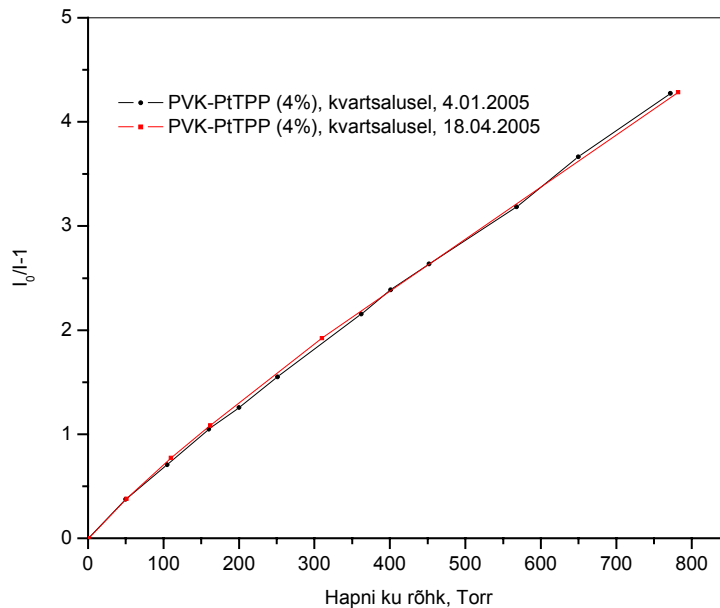
Tabel 3. Luminestsentsi intensiivsuste mõõtmistest määratud Stern-Volmeri koefitsiendid.

Leitud tulemustest on võimalik hinnata PVK ja PVK-PBD hapniku läbitavusi. Valemitest (5) kuni (7) järgneb:

$$P = D \cdot S = \frac{K}{4\pi \cdot f \cdot r_0 \cdot \tau_0} \quad (15).$$

Kasutades töös [2] leitud väärtust $f r_0 = 0.11$ nm PMMA-PdTPP jaoks, ning antud töös määratud suurusi $\tau_0 = 70$ μ s (vt. p.5.5) ja $K = 6$ kTorr⁻¹, leiame PVK hapniku läbilaskvuseks $P = 5 \cdot 10^8$ Pa⁻¹m⁻¹s⁻¹. See on näiteks võrreldav polü-vinüülkloriidi hapniku läbilaskvusega $1,1 \cdot 10^9$ Pa⁻¹m⁻¹s⁻¹ [28]. Nagu Tabelist 3 lähtub, väheneb PBD lisamisel PVK hapniku läbilaskvus 20-30%.

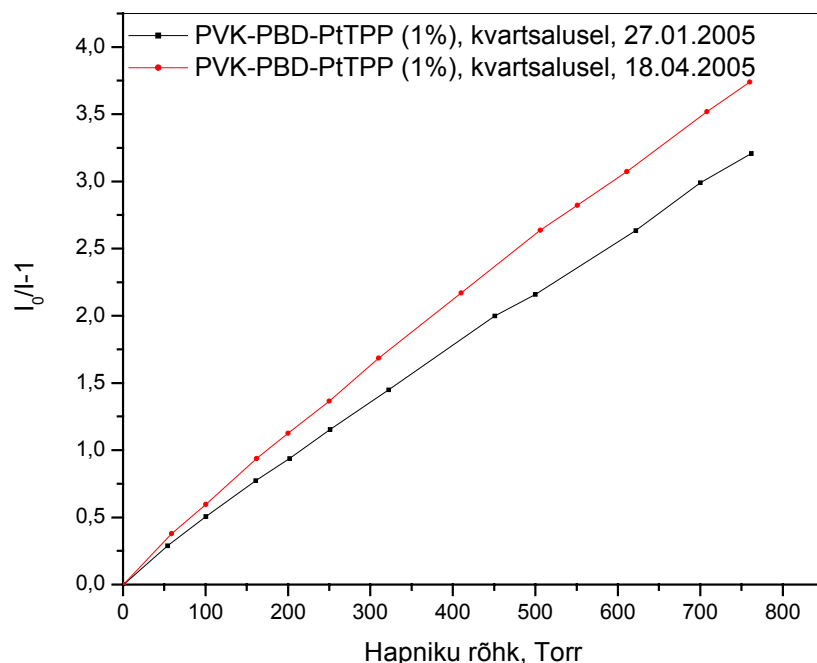
Joonisel 27 on esitatud kahe PVK-PtTPP (4%) objekti Stern-Volmeri graafikud. Kiled valmistati erineval ajal, vastavalt 4.01.2005 ja 18.04.2005. Leitud sõltuvused praktiliselt ühtivad, mis näitab, et kilede hapnikutundlikkus antud aja vältel ei ole muutunud.



Joonis 27. PVK-PtTPP (4%) kilede fosforestsentsi intensiivsuste sõltuvused hapniku rõhust. Kiled valmistati vastavalt 4.01.2005 ja 18.04.2005.

Joonisel 28 on esitatud kahe PVK-PBD-PtTPP (1%) objekti Stern-Volmeri graafikud. Kiled valmistati erineval ajal, vastavalt 27.01.2005 ja 18.04.2005. On näha, et PVK-PBD-PtTPP (4%) hapnikutundlikkus on ajas vähenenud 15% võrra. Seda efekti võib seletada nende klaasjate polümeeride füüsikalise vananemisega. Klaasides toimub selle protsessi käigus vaba

ruumala vähenemine ajas ja see protsess on seda kiirem, mida väiksem on nende klaasistumistemperatuuri ja vananemistemperatuuri vahe. Töös [29] uuriti põhjalikult PMMA-PdTPP kilede hapnikutundlikkuse muutust füüsikalise vananemise käigus, kusjuures näidati, et Stern-Volmeri koefitsiendi ligikaudu kahekordne vähenemine 3 kuu jooksul oli tingitud hapniku difusioonikoefitsiendi vähenemisest polümeeri füüsikalise vananemise käigus. Et antud töös uuritud polümeeride klaasistumistemperatuurid on suuremad, kui PMMA korral (vastavalt 125 °C ja 219 °C PVK-PBD ja PVK korral [30]), siis on igati loomulik, et nendes polümeerides toimub vananemine aeglasemalt ning et hapnikutundlikkus ei muutu praktiliselt üldse kõrge klaasistumistemperatuuriga PVK kiles.



Joonis 28. PVK-PBD-PtTPP (1%) kilede fosforesentsi intensiivsuste sõltuvused hapniku rõhust. Kiled valmistati vastavalt 27.01.2005 ja 18.04.2005.

5.4 Põhiaine luminesentsi kineetika

Objektide põhiaine luminesentsi kineetikat mõõdeti K2 kambris ja ergastusallikana kasutati laserit. Laseri impulsside sagedus oli 10kHz. Kõik mõõtmised tehti õhus

atmosfäärõhul $p=751$ Torr. Kineetikat mõõdeti kahes punktis PVK, PVK-PBD spektri ribas: esimene punt võeti maksimumis ning teine riba õlas.

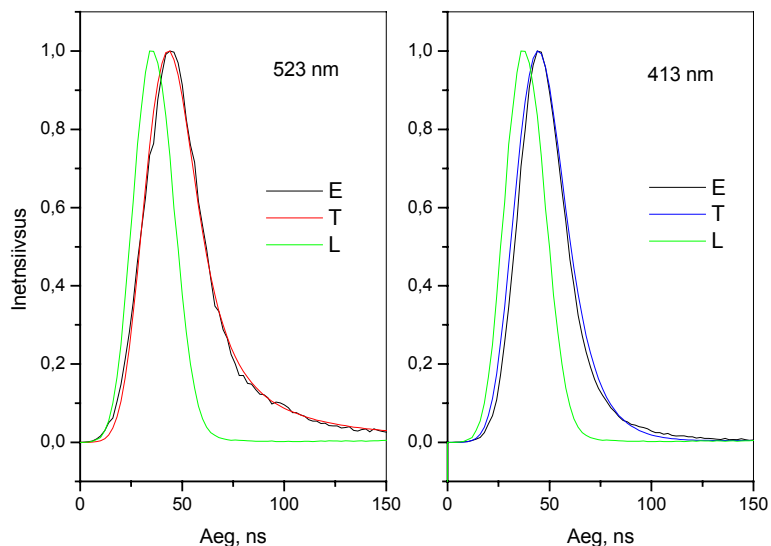
Selleks, et leida objektide luminesentsi kustumisajad eksperimentaalselt mõõdetud kõveratest, lähendati viimased järgmise funktsiooniga, mis kujutab endast kaheeksponentsiaalse kustumise sidumit mõõtesüsteemi ajalise aparaatfunktsiooniga:

$$I = \frac{b \cdot (1-d)}{\tau_1} \sum_{k=i_0}^i \exp\left(\frac{t_k - t_i}{\tau_1}\right) \cdot las_k + \frac{b \cdot d}{\tau_2} \sum_{k=i_0}^i \exp\left(\frac{t_k - t_i}{\tau_2}\right) \cdot las_k \quad (16),$$

kus b – on konstant, τ_1 ja τ_2 on kustumise eluead ja d on selle kustumiskomponendi integraalne osakaal, mille kustumisaeg on τ_2 , las_k on eksperimenditaalselt saadud (laseri lainepikkusel mõõdetud) mõõtesüsteemi aparaatfunktsioon. Kõik arvutused viidi läbi MathCad programmis.

Eksperimentaalandmete ja lähenduskõvera võrdlemiseks kasutati kaalutud vähimruutude meetodit, kus kaaluteguri leidmisel arvestati, et müra komponent on võrdeline ruutjuurega mõõdetavas signaalis.

Joonisel 29 on toodud kahel lainepikkusel mõõdetud PVK kile luminesentsi kineetika koos lähenduskõveratega. Võrdluseks on joonisel näidatud ka aparaatfunktsioon.



Joonis 29. Lainepikkustel 523 ja 413 nm saadud PVK kile luminesentsi kineetika eksperimenditaal- (E) ja lähenduskõverad (T) ning aparaatfunktsiooni kuju (L).

Leitud andmed on koondatud Tabelisse 4. PVK ergastatud olekute eluiga on tuntud kirjandusest [nt. 23] ja võrdub 12 ns riba maksimumis, mis vastab vea piires antud töös saadud eluea väärtusele. On huvipakkuv, et 413 nm korral on puhas eksponentsiaalne kustumine, mis annab ainult ühe eluea (τ_1), kuid riba õlal (523 nm) me näeme ka pikema elueaga (τ_2) kustumist, mis võib viidata fosforesentsi olemasolule [23]. Selle oletusega on kooskõlas ka antud riba intensiivsuse vähenemine õhu juuresolekul (joonis 19). PVK-PBD objektil ilmneb aeglasem kustumiskomponent ka riba maksimumis (421 nm) ning selle osakaal on suurem.

Aine	Lainepikkus, nm	τ_1 , ns	τ_2 , ns	d
PVK	523	10±2	45±5	0,3±0,05
PVK	413	10±2	?	<0,1
PVK-PBD	421	10±2	55±6	0,5±0,1
PVK-PBD	523	10±2	60±7	0,35±0,05
PVK-PtTPP(0,25%)	421	5±2	?	<0,1
PVK-PtTPP(0,25%)	475	6±2	35±5	0,12±0,05
PVK-PtTPP(1%)	420	<3	-	-
PVK-PtTPP(1%)	475	<3	-	-
PVK-PtTPP(4%)	436	<3	-	-
PVK-PtTPP(4%)	475	<3	-	-
PVK-PBD-PtTPP(1%)	421	<3	-	-
PVK-PBD-PtTPP(1%)	523	<4	45±5	0,35±0,15
PVK-PBD-PtTPP(4%)	421	<3	-	-
PVK-PBD-PtTPP(4%)	523	-	7±2	-

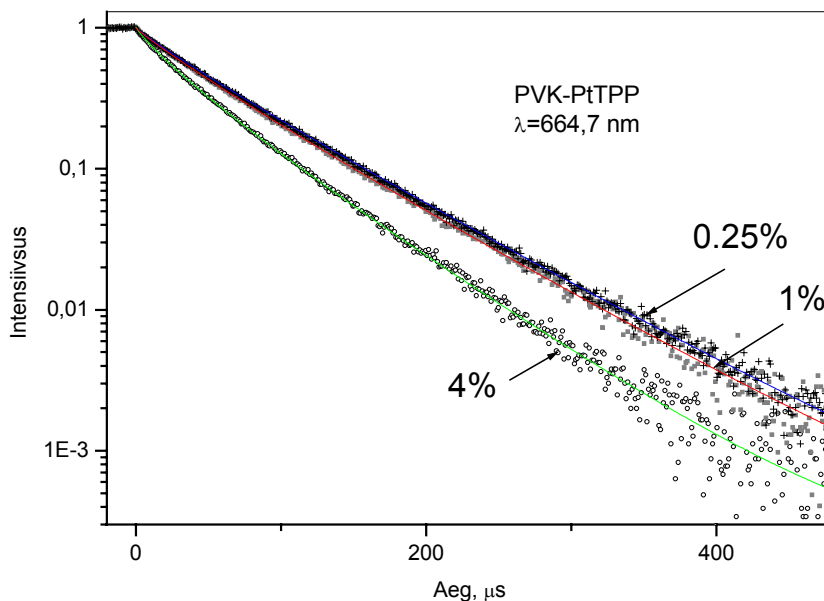
Tabel 4. Põhiaine luminesentsi kineetika.

Tabelist on näha, et värvaine lisamisel PVK ja PVK-PBD luminesentsi kustumine kiireneb. PVK-PtTPP (0.25%) objektis on see umbes 5 ns, so 2 korda väiksem kui puhta PVK korral, mis näitab, et toimub energia ülekande põhiainelt PtTPP molekulidele. Suurema PtTPP kontsentratsiooniga (1%, 4%) objektidel kiireneb luminesentsi kustumine energia ülekande tõttu veelgi ja kustumisajad muutuvad väiksemaks mõõtesüsteemi lahutuspiirist. Erandina tuleb siiski välja tuua PVK-PBD-PtTPP (1%, 4%) objektid, mille korral üks kustumiskomponent (tabelis τ_2) on leitav. Sellest võib järeldada, et PVK-PBD korral on energia ülekande 421 nm lainepikkusel kiirgavatelt nivoodelt värvimolekulidele kiire, kuid 523 nm õlga põhjustavatel nivoodelt suhteliselt aeglane.

5.5 Plaatina tetrafenüülporfüriini luminesentsi kineetika

Kõige rikkalikuma informatsiooni kilede hapnikutundlikkuse kohta saab porfüriini fosforestsentsi kineetika mõõtmistest. Mõõtmised teostati termostateeritud kambris K1, kasutades diodi valgusallikana. Väiksema fotokordisti pimevoolu saamiseks jahutati seda vedela lämmastikuga. Saadud pimevoolu keskmine väärtus oli 25 impulssi sekundis. Antud tingimustega uuriti PVK-PtTPP (0.25%, 1%, 4%) objekte. Mõõtmised tehti vaakumis ($p < 1$ Torr) ja õhus ($p=742$ Torr) konstantsel temperatuuril $t=20^{\circ}\text{C}$.

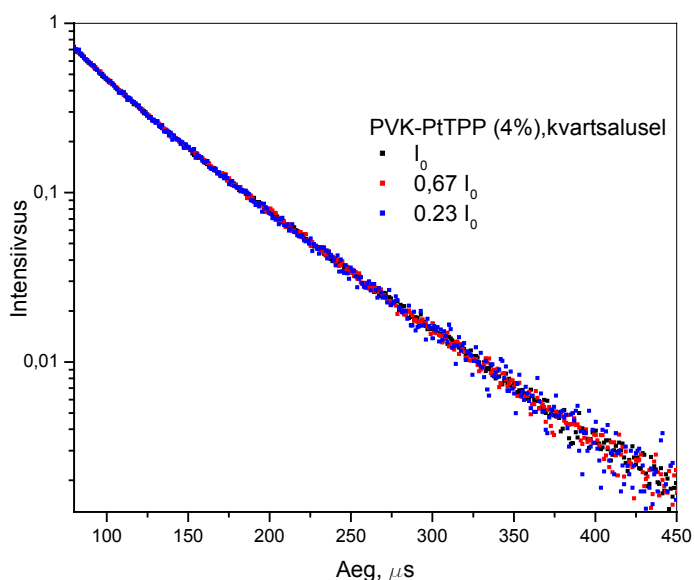
Igal objektil mõõdeti kustumiskõverad kiirusriba neljas punktis: 643 nm, 652 nm, 664,7 nm (kiirusriba maksimum) ja 677 nm. Saadud andmed töödeldi Origin programmis. Joonisel 30 on toodud PVK-PtTPP (0.25%, 1%, 4%) normeeritud kustumiskõverad, mis mõõdeti vaakumis fosforestsentsi maksimumile vastaval lainepikkusel 664,7 nm. Joonisel on näha, et kontsentratsiooni tõstmisega fosforestsentsi kustumine kiireneb. Samas on näha 4% kontsentratsiooniga objekti korral suurem kõrvalekalle eksponentsiaalsest kustumisest võrreldes teiste kõveratega. Selline kustumiskõverate muutus viitab energia ülekande protsesside tekkele lisandimolekulide kontsentratsiooni suurenedes.



Joonis 30. PVK-PtTPP (0.25%, 1%, 4%) luminesentsi (664,7 nm) vaakumis mõõdetud kustumiskõverad ning nende teoreetilised lähendused.

Luminestsentsi kustutamist värvaine suurtel kontsentratsioonidel PVK maatriksis on varem jälgitud [30] ning seda on seletatud triplett-triplett (T-T) annihilatsiooniga. Sellise protsessi korral toimub energia ülekanne vahetusvastasmõju teel kahe lähestikku asuva tripletselt ergastatud molekuli vahel. Doonormolekul läheb seejuures põhiolekusse ning aktseptor kõrgemale singletsele nivoole. Kuna T-T annihilatsiooni korral on ka aktseptormolekulid algselt ergastatud olekus, siis sõltub protsessi kiirus ergastuse intensiivsusest. Seega võib selle protsessi olemasolu kontrollida mõõtes kustumiskõverate sõltuvused ergastuse intensiivsusest. Kui intensiivsus on suurem siis on suurem energia ülekanne tõenäosus, järelikult intensiivsuse suurendamisega kustumisprotsess on kiirem.

Võimaliku T-T annihilatsiooni protsessi kontrollimiseks mõõdeti PVK-PtTPP (4%) objektide luminestsentsi kineetikat spektri maksimumis 664,7 nm. Spektrid mõõdeti vaakumis $p < 1$ Torr ning erinevate ergastusintensiivsustega, kasutades neutraalsed HC tüübi filtreid. Joonisel 33 on esitatud normeeritud PVK-PtTPP (4%) fosforesentsi kustumiskõverad, mis mõõdeti kolmel erineval ergastuse intensiivsusel ($I_0 \cong 0,4 \text{ mW/cm}^2$, $0,67I_0$, $0,23I_0$). On ilmne, et need kustumiskõverad on identsed hoolimata üle nelja korra erinevast ergastuse intensiivsusest. Sellest võib järeldada, et triplett-triplett annihilatsiooni protsess antud objektil puudub.



Joonis 33. PVK-PtTPP (4%) kustumiskõverad erinevatel luminestsentsi intensiivsustel vaakumis.

Teine võimalus on, et lisandmolekulide kontsentratsiooni suurenedes tekkib juurde lisandeid, mis neelavad PtTPP kiirguse lainepikkusel ning millele toimub energia ülekanne. Sellisteks lisanditeks võivad olla näiteks väikeses koguses lisandained kasutatud värvaines (puhtus 99%) või PtTPP enda agregaadid, mis tekkivad värvaine lisamisel üle lahustuvuse piiri.

Värvimolekulide vahelise Försteri tüüpi (dipool-dipool) ergastuse energia ülekande korral avaldub doonorite luminesentsi kustumisseadus delta-impulsiga ergastuse korral [1] järgnevalt:

$$f_0(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - 2q\sqrt{\frac{t}{\tau_0}}\right) + f_{oon} \quad (17),$$

kus τ_0 on ergastatud oleku loomulik eluiga ja q on määratud aktseptorite kontsentratsiooniga C ning Försteri raadiusega R_0 :

$$q \approx 3.14 \cdot C \cdot R_0^3 \quad (18)$$

Antud valem on tuletatud, eeldades pöördumatut energia ülekannet ruumis juhuslikult jaotunud ning liikumatutele akseptoritele.

Kuna antud töös mõõdeti luminesentsi kustumist mitte lühikese impulsiga ergastades, vaid pikemate impulssidega, mille vältel kujunes välja ergastatud oleku statsionaarne asustus, siis tuleb kustumisseaduse leidmiseks valemit (17) integreerida ergastava impulsi ajalise käiguga. Statsionaarsest lähteolekust kustumise korral võib seda teha järgnevalt:

$$J_0(t) = \int_{-\infty}^0 dt' \cdot f_0(t-t') \quad (19),$$

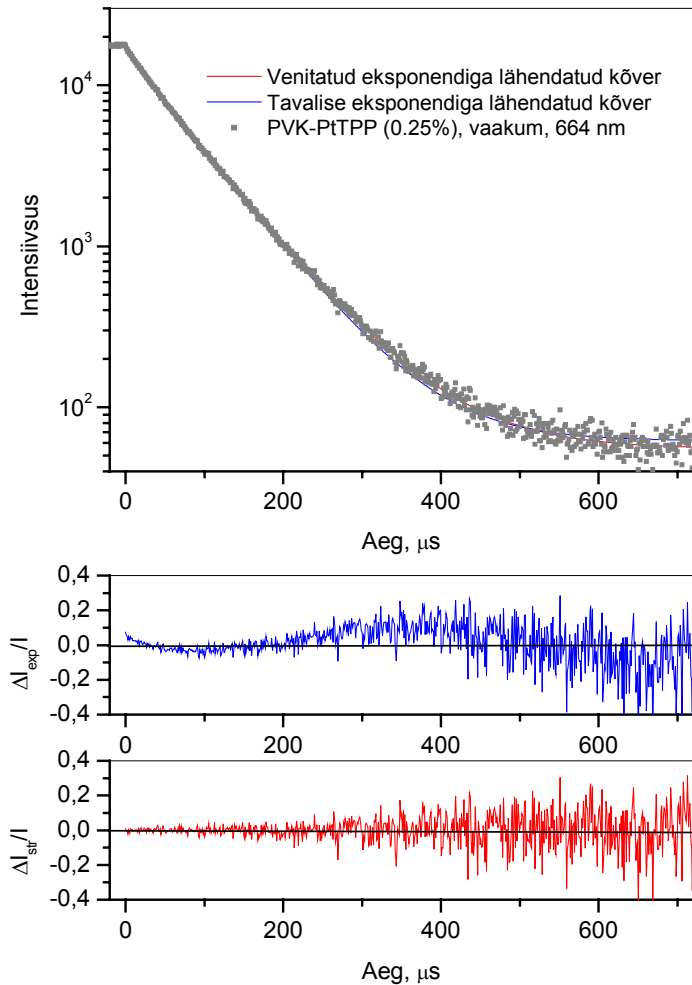
Valemis (19) on eeldatud, et ergastus lõpeb ajahetkel $t=0$. Integreerimise tulemuseks on järgmine funktsioon:

$$J_0(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \left\{ \exp(-2q\sqrt{t}) - \sqrt{\pi} \cdot q \cdot \exp\left(\frac{t}{\tau_0} + q^2\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau_0}} + q\right) \right\} \quad (20),$$

Valemiga (20) andmete lähendamisel selgus, et lisandimolekulide kõige väiksemal kontsentratsioonil energia ülekannet arvestama ei pea, kuid samas esineb siiski kustumise kineetika kõrvalekalle eksponendist. See on ilmselt tingitud klaasjas polümeeris paiknevate lisandimolekulide loomuliku eluea mittehomoogeensest jaotusest. Lihtsaim funktsioon sellise jaotunud eluigadega kustumise kirjeldamiseks on nn venitatud eksponent [29]:

$$f(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta + f_{oon} \quad (21),$$

kus $0 \leq \beta \leq 1$.



Joonis 31. PVK-PtTPP (0,25%) objekti vaakumis mõõdetud fosforestsentsi (664,7 nm) kustumiskõver, lähendatud tavalise eksponent funktsiooniga ning venitatud eksponent funktsiooniga.

Joonisel 31 on toodud PVK-PtTPP (0,25%) objekti korral lainepikkusel 664,7 nm mõõdetud kustumiskõvera lähendused tavalise ja venitatud eksponentfunktsiooniga. Joonise alumises osas on näidatud suhtelised vead kahe lähendusekõvera jaoks. Nagu näha, on venitatud eksponendiga luminesentsi kustumiskõvera lähendamine võrreldes tavalise eksponent funktsiooniga märgatavalt parem. Andmed lähendati programmiga Origin, kasutades Levenberg-Marquardt'i algoritmi ning varieerides vabalt kõiki parameetreid (va $\beta=1$ tavalise eksponendi korral) valemis (21). Lähendamisel saadi järgnevad parameetrite väärtused: $\tau_0=70,7 \mu\text{s}$ tavalise eksponendi korral ning $\tau_0=63,9 \mu\text{s}$, $\beta=0.925$ venitatud eksponendi korral.

Jooniselt 30 on näha, et 0.25% ja 1% objektide kustumiskõverad erinevad suhteliselt vähe ehk teisisõnu on energia ülekannet kirjeldava liikme osatähtsus ka värvaine 1% kontsentratsiooni korral suhteliselt väike. Selleks, et seda väikest erinevust korrektselt kirjeldada, oleks valemis (20) vajalik arvestada ka loomuliku eluea jaotust. See on oluline asjaolu tõttu, et nii energia ülekanne, kui loomuliku eluea jaotus tingivad kustumiskõvera kõrvalekande eksponentsest kustumisest. Seega, kui me loomuliku eluea jaotusega ei arvesta, siis hindab valem (20) väikestel lisandi kontsentratsioonidel energia ülekande osatähtsust üle. Kuna valemi keskmistamine üle τ_0 (näiteks log-normaalse) jaotuse viib väga keerukate avaldisteni, siis kasutame τ_0 jaotusest tingitud efekti arvestamiseks ehkki mitte päris ranget, kuid lihtsamat viisi, asendades loomuliku kustumise eksponendi venitatud eksponendiga:

$$J_0(t) \propto \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta\right) \left\{ \exp(-2q\sqrt{t}) - \sqrt{\pi} \cdot q \cdot \exp\left(\frac{t}{\tau_0} + q^2\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau_0}} + q\right) \right\} \quad (22).$$

Kustumiskõverate lähendamisel valemiga (22) fikseeriti eelnevalt leitud parameetrid $\tau_0=63,9 \mu\text{s}$, $\beta=0.925$. Kõikide parameetrite käsitlemine vabalt varieeritavatena ei anna antud juhul häid tulemusi, sest ülalpool märgitud põhjustel teeb ülesande selgelt üleparametriseerituks. Joonisel 30 on koos lainepikkusel 664,7 nm mõõdetud kustumiskõveratega näidatud ka lähenduskõverad, kusjuures lähendamine andis aktseptorite kontsentratsioonist sõltuva parameetri q jaoks järgmised väärtused: 0,058 (0.25% objekt) ja 0.40 (1% objekt). Nagu näha, suureneb parameetri q väärtus kiiremini, kui värvaine

nominaalne kontsentratsioon. Sellest võib järeldada, et kõige tõenäolisemalt toimub antud juhul energia ülekanne PtTPP agregaatidele. Kui aktseptoriks oleks PtTPP lähteaines olev lisand, siis selle kontsentratsioon peaks suurenema võrdeliselt PtTPP kontsentratsiooniga.

Arvestades, et triplett-singlett energia ülekande raadius on suhteliselt väike, radiatsioonilise eluea 100 μ s korral hinnanguliselt < 2 nm [1], saame leitud q väärtusi kasutades valemist (18) aktseptorite kontsentratsioonide hinnanguks $C > 2.3 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ PVK-PtTPP (1%) objekti korral ja $C > 1,6 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ PVK-PtTPP (4%) objekti korral. Arvestades, et PtTPP nominaalsetele massikontsentratsioonidele 1% ja 4% vastavad kontsentratsioonid on $9 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ning $3,6 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$, näeme et sellise ülekanderaadiuse korral ületavad viimased suurused aktseptorite kontsentratsioone. See on kooskõlas hüpoteesiga, et aktseptoriteks on PtTPP agregaadid.

Fosforesentsi ribas teistel lainepikkustel (643-677 nm) mõõdetud kustumiskõverate lähendamine näitas, et kustumisparameetrid eriti lainepikkusest ei sõltunud. Parameetrite τ_0 ja q korral esines nõrk (suuruselga 5-10%) vähenemistendents pikemate lainepikkuste suunas, venitatuse tegur β oli aga täiesti konstantne ($\beta=0.925 \pm 0.05$).

Hapniku juuresolekul fosforesentsi kustumine kiireneb täiendavalt. Joonisel 34 on näidatud PVK-PtTPP (0.25%, 1%, 4%) objektide normeeritud kustumiskõverad, mõõdetud õhus ja vaakumis. On näha, et lisaks kustumise kiirenemisele muutuvad õhus mõõdetud kõverad veelgi rohkem erinevaks eksponentfunktsioonist. See viitab asjaolule, et energia ülekande kiirused PtTPP molekulidelt hapniku molekulidele on mittehomoogeenselt jaotunud. Fosforesentsi kustutamise kirjeldamiseks hapniku juuresolekul lisame seetõttu kustumiskõverate lähendusfunktsioonile veel ühe venitatud eksponentfunktsiooni [29]:

$$J_p(t) = J_0(t) \cdot \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^\gamma \right] \quad (23),$$

kus parameeter τ_p on seotud keskmise kustumiskiirusega hapniku osarõhul p ning parameeter γ kirjeldab kustumiskiiruste jaotuse suhtelist laiust.

Antud õhus mõõdetud kõverate lähendamisel valemiga (23) varieeriti vabalt parameetreid τ_p ja γ , parameetrite $\tau_0=63,9 \text{ } \mu\text{s}$, $\beta=0.925$ ja q suurused fikseeriti eelnevalt määratud tulemuste järgi. Nii saadi järgmised parameetrite väärtused:

- PVK-PtTPP (0,25%) juhul $\tau_p = 55 \text{ } \mu\text{s}$ ja $\gamma = 0,79$

- PVK-PtTPP (1%) juhul $\tau_p = 61 \mu s$ ja $\gamma = 0,8$
- PVK-PtTPP (4%) juhul $\tau_p = 48 \mu s$ ja $\gamma = 0,8$.

On huvipakkuv, et leitud γ väärtus on täpselt samasuur, kui töös [29] leitud suurus PdTPP molekulide jaoks PMMA maatriksis. Et polümeerid on nendel juhtudel väga erinevad, siis viitab β sarnane suurus seose (23) üldisemale loomule.

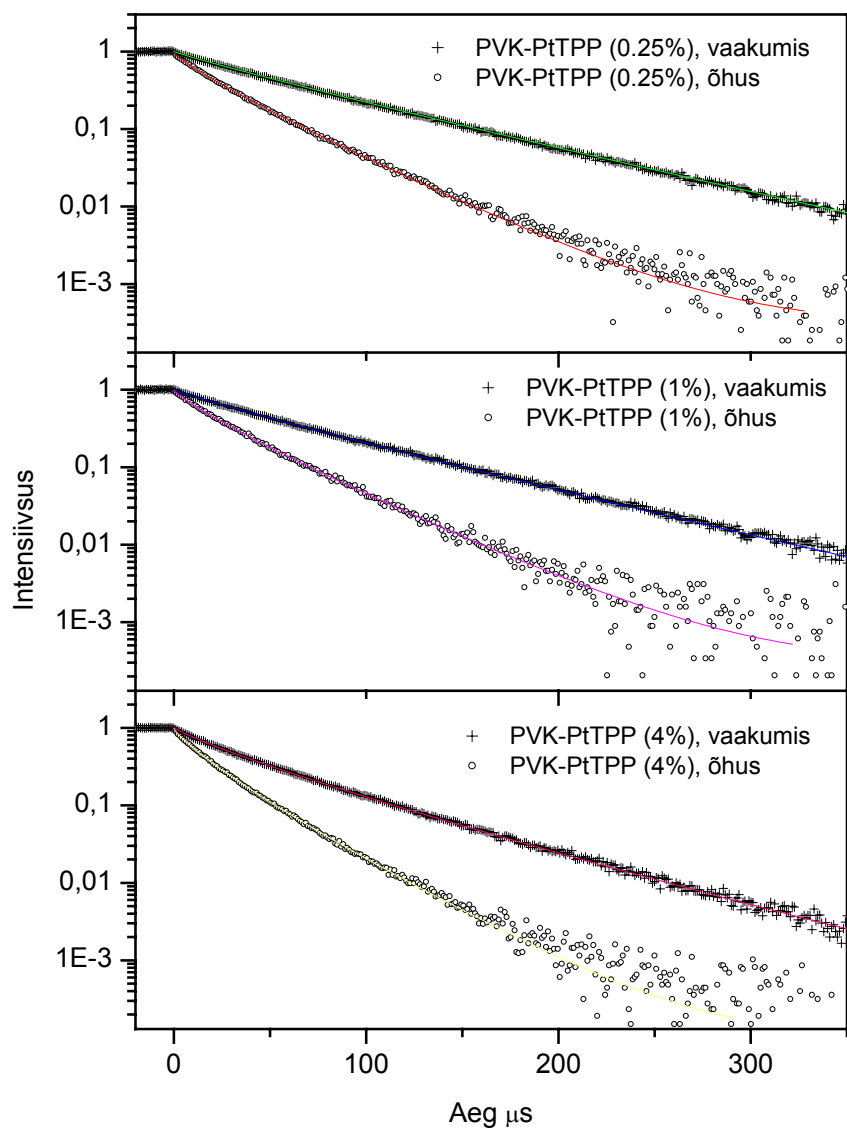
Leitud τ_p väärtusest saab arvutada keskmise kustutamise “eluea”, mis vastab hapniku partsiaalarõhule normaalingimustel:

$$\bar{\tau} = \frac{\tau_p}{\gamma} \Gamma\left(\frac{1}{\gamma}\right) \quad (24)$$

Töös [29] näidati, et see keskvväärtus sõltub hapniku rõhust järgnevalt:

$$\frac{\tau_0}{\bar{\tau}} = K \cdot p \quad (25)$$

Asendades valemitesse (24) ja (25) suurused $\tau_p = 55 \pm 6 \mu s$, $\gamma = 0.8$, $\tau_0 = 70 \mu s$, $p = 0,209 \cdot 742$ Torr (arvestades, et mõõtmiste ajal registreeritud õhurõhk oli 742 Torri ja õhus on 20,9% hapnikku), leiame kustumiskõveratest määratud Stern-Volmeri koefitsiendiks $K = 7,1 \text{ mTorr}^{-1}$. Võrreldes saadud tulemust p.5.3 fosforesentsi statsionaarsetest intensiivsustest määratud K väärtustega, näeme, et saadus tulemus on veidi suurem. See erinevus võib olla osaliselt tingitud lineaarse lähenduse kasutamisest intensiivsuste Stern-Volmeri sõltuvuste analüüsil.



Joonis 34. PVK-PtTPP (0.25%, 1%, 4%) objektide normeeritud kustumiskõverad, mõõdetud õhus ja vaakumis, koos lähenduskõveratega.

6 Kokkuvõtte

Antud töös uuriti polü-vinüülkarbasoolil (PVK) põhinevates ning Pt-tetrafenüülporfüriiniga (PtTPP) aktiveeritud orgaaniliste valgusdiodide materjalides toimuvaid energia ülekande protsesse. Fotoluminestsentsi abil uuriti nii põhiainelt värvimolekulidele, kui viimastelt aktseptoritele kulgevat energia ülekannet erinevatel PtTPP kontsentratsioonidel. Teiseks uuriti luminestsentsi intensiivsuste ja luminestsentsi kustumise kineetika sõltuvust hapniku mõjust.

Fotoluminestsentsi uurimisel leiti, et PVK ja PVK-PBD kiirgus on sinises piirkonnas maksimumidega vastavalt 413 nm ja 420 nm. Pt-porfüriini sisseviimisel ilmub uus spektraalriba lainepikkusel 664 nm, mis on PtTPP fosforestsents. Uurides luminestsentsi spektrite sõltuvust värvaine kontsentratsioonist, leiti, et efektiivseks energia ülekandeks põhiainelt värvimolekulidele peab viimase kaaluprotsent ületama 0.25%.

Põhiaine luminestsentsi kineetika uurimisel leiti, et kiirgusmaksimumis 413 nm kustub see üheeksponentsiaalselt elueaga 10 ns, kuid pikema lainepikkusega riba õlal (523 nm) tuvastati kaheeksponentsiaalne kustumine teise komponendi elueaga 30-50 ns., mis võib viidata fosforestsentsi olemasolule.

PtTPP luminestsentsi kineetika uurimisel leiti selle kontsentratsiooniline kustutamine värvaine kaaluprotsendil 1% ja üle selle, mida seletati Försteri energia ülekandega. Uurides luminestsentsi kineetika sõltuvust ergastusintensiivsusest, välistati seejuures võimalus, et kustutamine on tingitud triplett-triplett annihilatsioonist. PVK-PtTPP objektide andmete lähendamisel selgus, et lisandimolekulide kõige väiksemal kontsentratsioonil (0.25%) on ergastatud oleku loomulik eluiga ligikaudu 70 μ s ning energia ülekannet arvestama ei pea. Samas esines siiski kustumise kineetika kõrvalekalle eksponendist, mida interpreteeriti, kui klaasjas polümeeris paiknevate lisandimolekulide loomuliku eluea mittehomoogeense jaotuse tagajärge.

Leiti ka, et antud materjalid on hapnikutundlikud, kuna toimub PtTPP fosforestsentsi intensiivsuste vähendamine hapnikus. Intensiivsuste sõltuvuste hapniku rõhust uurimisel leiti, et Stern-Volmeri sõltuvused PVK-PtTPP (1%) ja PVK-PtTPP (4%) jaoks on mittelineaarsed, aga PVK-PtTPP (0.25%) objekti korral Stern-Volmeri seadus allub üsna hästi lineaarsele seadusele. Lineaarsete funktsioonidega lähendades, saadi Stern-Volmeri koefitsiendid 4 – 6

kTorr⁻¹. Saadud andmetest määrati PVK hapniku läbilaskvus $P=5 \cdot 10^8 \text{ Pa}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Näidati ka, et PBD lisamisel polü-vinüülkarbasoolile materjali hapnikutundlikkus väheneb ~25% võrra ning hakkab ajas vähenema (Stern-Volmeri koefitsient vähenes 3 kuu vältel 15%, samas kui puhta PVK korral jäi konstantseks) Seda efekti seletati oluliselt suurema klaasistumistemperatuuriga PVK aeglasema füüsikalise vananemisega.

Tahaksin tänada juhendajat hr Raivo Jaanisod ning pr Tea Avarmaad igakülgse abi eest, hr Aare Florenit eksperimentide läbiviimise ja arvutustel osa võtmise eest.

7 Summary

Processes of electronic energy transfer in OLED materials based on polyvinylcarbazole.

During recent years, much attention has been paid to the organic light emitting diode (OLED) materials, based on poly(N-vinylcarbazole) (PVK). The interest to this material is related to the fact that 75% of the excitations is lost when the OLED emits only fluorescence of the pure host material. By using phosphorescent dopants, like Pd- or Pt-porphyrins, allows catching the triplet excitons, and to increase the total efficiency of the electroluminescence. However, for the optimisation of the luminescence intensity not only an efficient host-guest energy transfer should occur but the quenching of the guest phosphorescence should be avoided as well.

In the present work, the quenching of phosphorescence in polyvinylcarbazole (PVK) doped with Pt-tetraphenylporphyrine (PtTPP) dye was investigated at relatively high dopant concentrations (up to 4wt%) in both vacuum and ambient conditions. It was shown, that the concentration quenching have to be considered at optimising the OLED efficiencies based on such materials. The quenching at high dye concentrations was interpreted as a result of Förster-type energy transfer to the aggregates of dye molecules, which were formed because of hindered solubility. In ambient conditions additional phosphorescence quenching takes place because of energy transfer to molecular oxygen. Stern-Volmer coefficients were determined to be 6 kTorr^{-1} for PtTPP in PVK and 4 kTorr^{-1} in PVK with 30% addition of PBD. The oxygen permeability of PVK was estimated to be $5 \cdot 10^8 \text{ Pa}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Addition of PBD to the material increased the oxygen permeability (by about 25%), but lowered the stability of oxygen sensitivity (15% drift during 3 months).

The investigated materials have Stern-Volmer coefficients in the range that make them potentially useable for oxygen sensing applications. The material based on PVK is especially interesting in this respect as it has very low drift of oxygen sensitivity because slow physical aging (high glass transition temperature) of the host.

8 Kasutatud kirjanduse loetelu

1. М. Агранович, М. Д. Галанин. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. 1978, Москва, Наука.
2. Aare Floren. Pd-porfüriinidega aktiveeritud polümeerkilede hapnikutundlikkuse heterogeensuse ja fotostabiilsuse uuringud. 2005, TÜ magistritöö.
3. Kristi Õige. Fiiber-optilise anduri hapnikutundliku kihi optimeerimine. 2004, TÜ magistritöö.
4. J. N. Demas, B. A. DeGraff, Wenying Xu. Modeling of Luminescence Quenching-Based Sensors: Comparison of Multisite and Nonlinear Gas Solubility Models. *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 1377-1380.
5. Demas, J. N., DeGraff, B. A. Luminescence sensors: modeling of microheterogeneous systems and model differentiation. *Fiber Opt. Sens., SPIE Proc.* 1992, **1681**, 211.
6. Demas, J. N., DeGraff, B. A. Luminescence-based sensors: microheterogeneous and temperature effects. *Sensors and Actuators*. 1993, B **11**, 35-41.
7. A. Mills. Optical sensors for oxygen: a log-gaussian multisite-quenching model. *Sensors and Actuators*. 1998, B **51**, 69-76.
8. R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Lögdahl & W. R. Salaneck. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 1999, **397**, 121-128.
9. P. A. Lane, L. C. Palilis, D. F. O'Brien, C. Giebeler, A. J. Cadby, D. G. Lidzey, A. J. Campbell, W. Blau and D. D. C. Bradley. Origin of electrophosphorescence from a doped polymer light emitting diode. *Phys.Rev.*, 2001, B, **63**, 235206.
10. Paul E. Burrows, Stephen R. Forrest and Mark E. Thompson. Prospects and applications for organic light-emitting devices. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1997, **2**, 236-243.
11. Andrew J. Bronczyk. Fabrication of an Organic Light Emitting Diode on a Photo-Paper Substrate. *NSF/SRC Engineering Research Center for Environmentally Benign Semiconductor Manufacturing*, Thrust C, 2003.
12. S. A. Bagnich, C. Im, H. Bässler, D. Neher, U. Scherf. Energy transfer in a ladder-type methyl-poly(para-phenylene) doped by Pt(II)octaethylporphyrin. *Chemical Physics*, 2004, **299**, 11–16.

13. M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest. Phosphorescent materials for application to organic light emitting devices. *4th International Symposium on Functional Dyes—Science and Technology of Functional p-Electron Systems*, Osaka, Japan, 1999, 2009-2160.
14. Mingyuan Gao, Bernd Richter, Stefan Kirstein, and Helmuth Möhwald. Electroluminescence Studies on Self-Assembled Films of PPV and CdSe Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 4096-4103.
15. Benjamin S. Harrison, Timothy J. Foley, Mohamed Bouguettaya, James M. Boncella, John R. Reynolds and Kirk S. Schanzea. Near-infrared electroluminescence from conjugated polymer/lanthanide porphyrin blends. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**, 2938-2947.
16. Xiangjun Wang, Mats R. Andersson, Mark E. Thompson, Olle Inganäs. Electrophosphorescence from substituted poly(thiophene) doped with iridium or platinum complex. *Thin Solid Films*, 2004, **468**, 226–233.
17. S. Ouro Djobo, J. C. Bernede, S. Marsillac. Poly(N-vinylcarbazole) (PVK) deposited by evaporation for light emitting diodes thin films structures. *Synthetic Metals*, 2001, **122**, 131-133.
18. Raluca A. Negres, Xiong Gong, Jacek C. Ostrowski, Guillermo C. Bazan, Daniel Moses and Alan J. Heeger. Origin of efficient light emission from a phosphorescent polymer/organometallic guest-host system. *Phys. Rev. B*, 2003, **68**, 115209.
19. Paramita Saha Chowdhury, Suja The role of semiconducting hosts on photoluminescence efficiency of Eu-complex. *Chemical Physics Letters*, 2005, **405**, 393–397.
20. Xuezhong Jiang, Richard A. Register, Kelly A. Killeen, Mark E. Thompson, Florian Pschenitzka, Thomas R. Hebner, James C. Sturm. Effect of carbazole–oxadiazole excited-state complexes on the efficiency of dye-doped light-emitting diodes. *Jour. of Appl. Phys.*, 2002, **91**, 10, 6717-6724.
21. S. Touihri, J. C. Bernede, P. Molinie, D. Leogoff. Modification of poly(N-vinylcarbazole) thin films by bromide doping. *Polymer*, 2002, **43**, 3123-3129.
22. Walter Klöpffer and Nicholas J. Turro. Investigation of Triplet-Triplet Energy Transfer in Films of Poly-N-Vinylcarbazole Employing Chemluminescence Techniques. *Chem. Phys. Lett.*, 1978, **54**, 3, 457-460.
23. J. Pina, J. Seixas de Melo, H. D. Burrows, A. P. Monkman, S. Navaratnam. On the triplet state of poly(N-vinylcarbazole). *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **400**, 441-445.

24. Raluca A. Negres, Xiong Gong, Jacek C. Ostrowski, Guillermo C. Bazan, Daniel Moses and Alan J. Origin of efficient light emission from a phosphorescent polymer/organometallic guest-host system. *Phys. Rev. B*, 2003, **68**, 115209.
25. Paramita Saha Chowdhury, Sujata Saha, Amitava Patra. The role of semiconducting hosts on photoluminescence efficiency of Eu-complex. *Chemical Physics Letters*, 2005, **405**, 393–397.
26. Xuezhong Jiang, Richard A. Register, Kelly A. Killeen, Mark E. Thompson, Florian Pschenitzka, Thomas R. Hebner, James C. Sturm. Effect of carbazole–oxadiazole excited-state complexes on the efficiency of dye-doped light-emitting diodes. *Jour. of Appl. Phys.*, 2002, **91**, 10, 6717-6724.
27. Robert L. Ford. Vacuum-ultraviolet absorption spectra and optical constants of poly(N-vinyl carbazole) films. *Journal of the optical Society of America*, 1974, **64**, 7, 952-955.
28. P. Douglas, K. Eaton. Response characteristics of thin film oxygen sensors, Pt and Pd octaethylporphyrins in polymer films. *Sensors and Actuators B*, 2002, **82**, 200-208.
29. K. Õige. T. Avarmaa, A.Suisalu, R.Jaaniso. Effect of long-term aging on oxygen sensitivity of luminescent Pd-tetraphenylporphyrin/PMMA films. *Sensors and Actuators B*, 2005, **106**, 424-430.
30. T. Graves-Abe, F. Pschenitzka, J.C. Sturm. Anomalous Temperature Dependence of Solvent-Enhanced Dye Diffusion In Polymer Films. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Materials Research Society, 2002, **725**.
31. M. A. Baldo, C. Adachi, S. R. Forrest. Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**, 16, 10967-10977.