

Структурное управление величиной и типом проводимости в тонких пленках полифенилхинолинов

© В.М. Светличный[¶], Е.Л. Александрова*, А.Р. Тамеев⁺, Л.А. Мягкова, Н.В. Матюшина

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

(Получена 18 августа 2011 г. Принята к печати 12 сентября 2011 г.)

Исследован транспорт носителей заряда в новых синтезированных 2,6-полифенилхинолинах, содержащих между хинолиновыми циклами кислородную или фениламинную мостиковые группы, а в качестве ариленового радикала — алкилированные производные карбазола или индоло[3,2-*b*]карбазола. В пленках всех изученных полимеров обнаружен как электронный, так и дырочный транспорт с подвижностью на уровне 10^{-6} см²/В·с, которая увеличивается при переходе от кислородной к фениламинной мостиковой группе и при переходе от карбазольных производных к индолкарбазольным. Установлено, что величиной и типом проводимости можно управлять путем варьирования мостиковой группы (кислородной и фениламинной) между фенилхинолиновыми или выбором ариленового радикала.

1. Введение

Синтезированные нами ранее [1,2] полифенилхинолины (ПФХ) представляют собой мультифункциональные материалы, которые проявляют амбиполярный транспорт. Их мономерное звено представляет собой донорно-акцепторный (Д–А) комплекс, одна структурная часть которого — электронодонорная (Д) — способствует инжекции и транспорту дырок, а другая — электроноакцепторная (А) — инжекции и транспорту электронов. Очевидно, что варьирование комбинаций донорных и акцепторных структур во внутримолекулярном комплексе с переносом заряда (ВКПЗ), или Д–А комплексе, полифенилхинолинового звена позволит изменять величину и даже тип носителей заряда в таких системах и, следовательно, расширит класс полимеров, перспективных для разработки пленочных электронных устройств, таких, как полимерные светоизлучающие диоды, органические полевые транзисторы (organic field-effect transistor — OFET) и фотовольтаические элементы (organic photovoltaic cells — OPV cells).

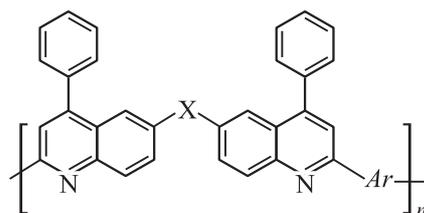
Как известно, величина квантового выхода фотогенерации носителей заряда, определяющего светочувствительность материала, обусловлена подвижностью связанных в кулоновские пары электронов и дырок на стадии термополевой диссоциации пары. В таком случае было логичным ожидать, что наиболее светочувствительные ПФХ, содержащие карбазольные (К) и индолокарбазольные (ИК) ариленовые фрагменты, имеют и наибольшие значения подвижности свободных носителей зарядов, которые определяют зарядо-транспортные свойства полимера. По этой причине из синтезированных ранее ПФХ были выбраны полимеры с К и ИК фрагментами и изучена дрейфовая подвиж-

ность носителей заряда в сравнении с измеренной ранее для дифенилоксид (ДФО)-содержащих ПФХ [1].

В данной работе сделана попытка дать рекомендации по получению новых, представляющих интерес для оптоэлектроники, полимерных материалов за счет вариаций в структуре Д и А фрагментов в мономерном звене ПФХ, что в итоге позволит управлять типом и величиной подвижности носителей заряда в них.

2. Объекты и методика исследования

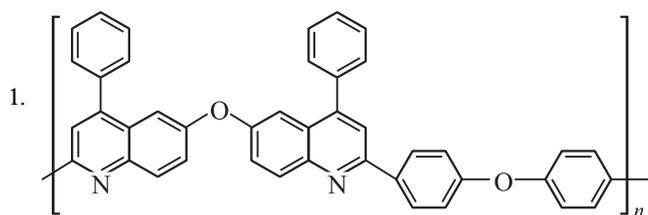
Исследования выполнены для полифенилхинолинов общей формулы:



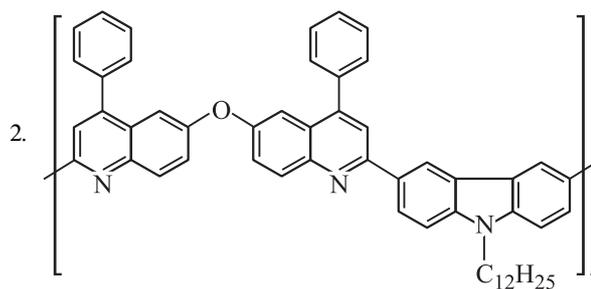
содержащих между хинолиновыми циклами мостиковую группу (X) — кислородную (–O–) или фениламинную (=N–Ph), и ароматический радикал (Ar): октил- ($K_{alkyl18}$) или додецилкарбазольный ($K_{alkyl12}$), или диоктилиндоло[3,2-*b*]карбазольный (ИК) фрагменты. Синтез ПФХ проводили по реакции Фридендера [3] — путем взаимодействия предварительно синтезированных ди-орто-аминокетонов, различающихся строением мостиковых групп — кислородной (O) и фениламинной (ФА) [1], и диацетильных производных соответствующих дифенилоксида (ДФО), алкилкарбазолов (К8, К12) и индоло[3,2-*b*]карбазола (ИК). Строение синтезированных мономеров и полимеров было охарактеризовано методом ЯМР-спектроскопии. Формулы

[¶] E-mail: valsvet@hq.macro.ru

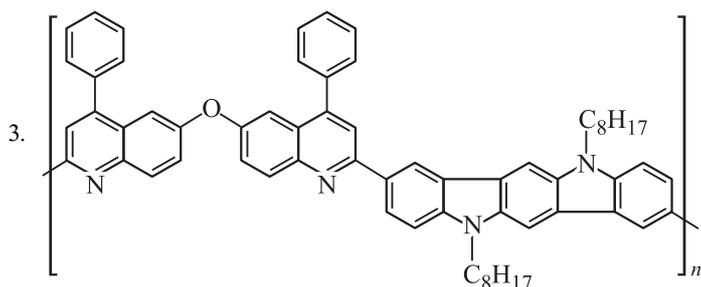
полифенилхинолинов и их обозначения представлены далее



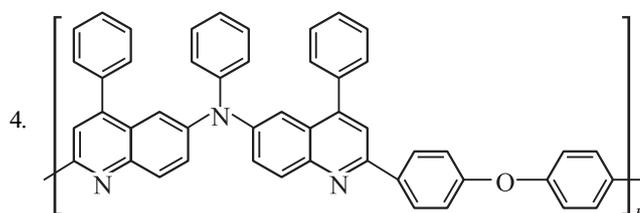
ПФХ (О, ДФО)



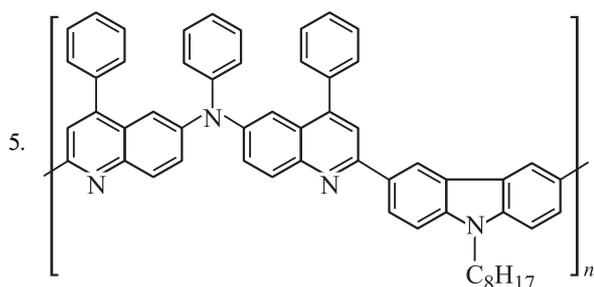
ПФХ (О, К12)



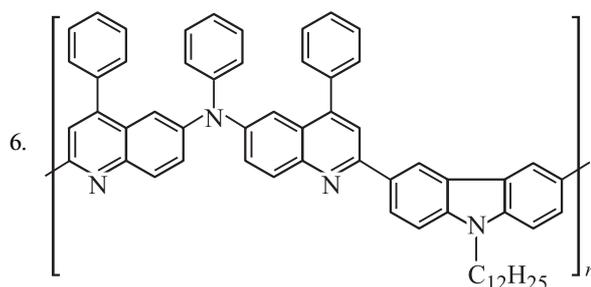
ПФХ (О, ИК)



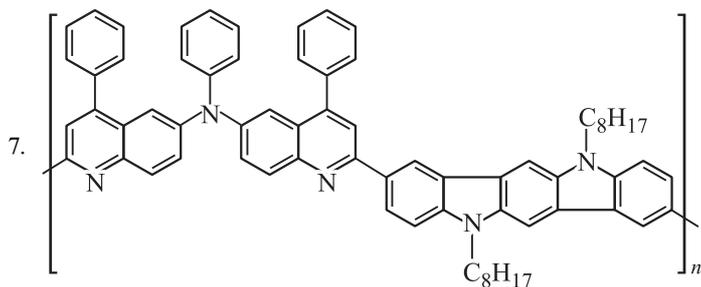
ПФХ (ФА, ДФО)



ПФХ (ФА, К8)



ПФХ (ФА, К12)



ПФХ (ФА, ИК)

Для синтезированных полимеров исследования выполнены на тонких покрытиях, которые получали методом полива или центрифугированием раствора ПФХ в хлороформе на стеклянную подложку с проводящим слоем (сплав $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$, смешанный оксид индия и олова — ПТО). Покрытия сушили при 70°C в течение 1 ч, их толщина составляла 1–3 мкм.

Измерение дрейфовой подвижности носителей заряда μ , характеризующей зарядо-транспортные свойства пленок полимера, выполнены с помощью времяпролетного (ВП) метода [4,5] в диодных структурах при комнатной температуре. Для фотоинжекции носителей заряда служил тонкий генерационный слой (ГС) селена толщиной не более 1/10 толщины полимерной

Дрейфовая подвижность носителей заряда в пленках полифенилхинолинов при напряженности поля $4 \cdot 10^4$ В/см и комнатной температуре

Носители заряда	Полимер				
	ПФХ (О, К8)	ПФХ (О, К12)	ПФХ (ФА, К12)	ПФХ (О, ИК)	ПФХ (ФА, ИК)
Дрейфовая подвижность, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$					
Дырки	$2.0 \cdot 10^{-7}$	$2.4 \cdot 10^{-7}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$5.6 \cdot 10^{-7}$	$2.8 \cdot 10^{-6}$
Электроны	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$0.8 \cdot 10^{-7}$	—

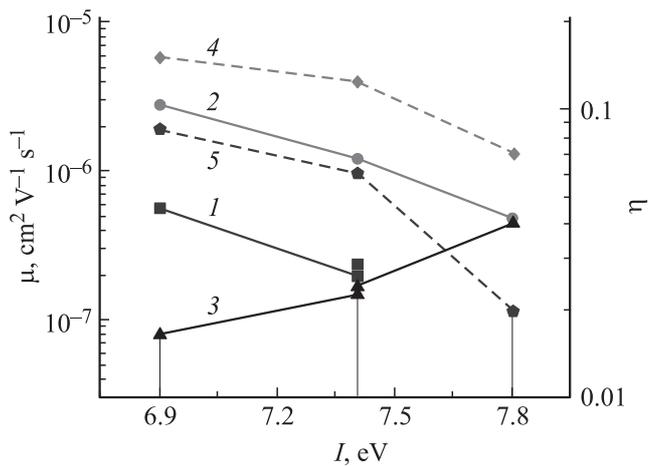
пленки, расположенный между одним из электродов и полимерным слоем. Слой аморфного селена и второй алюминиевый электрод наносили методом термического распыления вещества в вакууме на установке ВУП-4 при давлении $1 \cdot 10^{-4}$ Па. Пленки полимеров наносили из их растворов в трихлорэтилене (ТХЭ), высушивали при комнатной температуре в течение суток. Полимерные пленки имели толщину $d = 2.5-3.0$ мкм. При проведении ВП измерений на один электрод подавали постоянный потенциал, а другой соединяли через нагрузочное сопротивление R_L с осциллографом (Tektronix TDS3032B/ADA400). Под действием импульса света (длительность на полувывсоте 20 нс) от ксеноновой лампы (Хепон Corp., модель 437В) и приложенного электрического поля в ГС происходила фотогенерация носителей заряда. Узкий пакет дырок или электронов (в зависимости от полярности), инжектированный в полимерную пленку, дрейфовал до противоположного электрода. Таким образом регистрировали переходные токи в режиме малого сигнала (искажение приложенного поля пренебрежимо мало), соблюдая условия $q \leq 0.05C_S U$ и $R_L C \ll t_T$, где q — суммарный инжектированный заряд, U — приложенное электрическое напряжение, C_S — емкость образца, C — емкость измерительной цепи. По характерному излому в кинетике тока определяли время пролета t_T носителей заряда. Дрейфовую подвижность рассчитывали по формуле $\mu = d/(Et_T)$, где E — напряженность поля в образце.

Квантовый выход фотогенерации носителей заряда η измеряли в электрофотографическом режиме по методике [6,7] в области спектра 400–700 нм при напряженности электрического поля $E = (0.2-1)E_0$, где E_0 — предельная для данного материала напряженность электрического поля, в условиях полного сбора фотогенерированных носителей [7]. Используя модель Онзагера, по полевым зависимостям $\eta(E)$, согласно методике [7], определяли квантовые выходы образования связанных пар η_0 и радиусы термализации r_T , т.е. расстояния, на которых образовавшиеся при поглощении фотона связанные пары носителей заряда приходят в равновесие с решеткой. Погрешность определения значений η и η_0 , а также радиусов термализации r_T составляет 10% [7].

3. Результаты и их обсуждение

Обнаружено, что пленочные образцы полимеров ПФХ проявляют амбиполярный транспорт. Хинолиновые группы, имеющие более выраженный электроноакцепторный характер, служат транспортными центрами для прыжкового переноса электронов, что ранее [1] было показано для ДФО-содержащих ПФХ, в которых подвижность электронов была примерно в 2 раза выше, чем дырок, и увеличивалась также в ~ 2 раза при замене кислородной мостиковой группы на фениламинную. В свою очередь карбазольные и индолокарбазольные фрагменты ПФХ, имеющие электронодонорные свойства, обеспечивают транспорт дырок, и величины подвижностей дырок в них значительно выше, чем для исследованных ранее ДФО-содержащих ПФХ (О, ДФО) и ПФХ (ФА, ДФО). В таблице приведены значения дрейфовой подвижности носителей заряда в пленках ПФХ, измеренные при одинаковых условиях, поскольку дрейфовая подвижность сильно зависит от внешнего электрического поля и температуры. Для большинства изученных полимеров дырочная подвижность выше электронной. Исключение составляет карбазолсодержащий ПФХ с кислородным мостиком, для которого подвижность электронов выше, чем подвижность дырок, примерно в 3 раза. что, вероятно, связано, во-первых, с наличием хинолиновых групп, имеющих более выраженные электроноакцепторные свойства, и, во-вторых, с большей степенью сопряжения электронных уровней на нижних свободных молекулярных орбиталях, по которым происходит перенос электронов. Для карбазолсодержащих ПФХ с различными алкильными группами (октил- и додецил-) ПФХ (ФА, К8) и ПФХ (ФА, К12) значения подвижности носителей зарядов совпадают в пределах погрешности измерений (20%), хотя это незначительное (менее чем 20%) увеличение подвижности наблюдается при введении в полимерную цепь ПФХ алкилкарбазольных фрагментов с большей длиной алкильного заместителя, что, по-видимому, связано с разной морфологией полимеров в пленках, обусловленной различной длиной алкильных цепей.

Отсутствие зависимости (или слабая зависимость) дрейфовой подвижности электронов и дырок (см. таблицу), а также и величины квантового выхода [2] от



Зависимость дрейфовой подвижности носителей заряда: дырочной (1, 2), электронной (3) — и квантового выхода η (4, 5) от потенциала ионизации I_D ариленового фрагмента Ar (ИК, К, ДФО) в пленках ПФХ с кислородной (1, 3, 5) и фениламинной (2, 4) мостиковыми группами. Подвижность измерена для ПФХ ($Ar = \text{ИК, К}$) при $E = 4 \cdot 10^4$ В/см, а для ПФХ ($Ar = \text{ДФО}$) — при $E = 2.5 \cdot 10^5$ В/см.

длины алкильного заместителя обусловлено тем, что они не участвуют в переносе заряда. Алкильные заместители влияют на растворимость полимера и через это обстоятельство могут влиять на структурную упаковку макромолекул в твердом слое.

Для ИК-содержащего полимера ПФХ (ФА, ИК) с ФА мостиковой группой, имеющего наиболее разветвленную ароматическую систему с атомами азота, подвижность дырок, как и следовало ожидать, имеет наибольшее значение среди остальных полимеров. Низкое отношение сигнал/шум в переходных токах ВП измерений не позволило зарегистрировать электронную подвижность, тем не менее отсутствие электронного транспорта этим не доказано. В отличие от этих полимеров, в полимере ПФХ (О, К12) дырки более подвижны, чем электроны, однако абсолютные значения подвижностей почти на порядок величины ниже, чем в ПФХ (ФА, К12). Аналогично в ПФХ (ФА, ИК) подвижность дырок в 5 раз выше, чем в ПФХ (О, ИК). Наблюдаемое различие в подвижностях носителей заряда обусловлено природой мостиковой группы между хинолиновыми циклами. Фениламинная группа способствует более эффективному транспорту не только дырок, что было естественно ожидать в ФА-содержащих полимерах ПФХ (ФА, К12) и ПФХ (ФА, ИК) относительно ПФХ (О, К12) и ПФХ (О, ИК) с кислородными мостиками, но и электронов в ПФХ (ФА, К12) по сравнению с ПФХ (О, К12). Можно предположить, что фениламинная группа расширяет систему сопряжения электронных уровней, в частности, за счет фиксации взаимного расположения хинолиновых групп. Добавим, что присутствие в молекуле индокарбазольного фрагмента также несколько улучшает, относительно карбазолсодержащего полимера, транспорт дырок в ПФХ, благодаря более развитой,

чем у карбазольной группы, системе π -сопряжения. Так, подвижность дырок в ~ 2 раза выше в ПФХ (ФА, ИК), чем в ПФХ (ФА, К12), и в ПФХ (О, ИК), чем в ПФХ (О, ИК).

Межмолекулярный транспорт дырок происходит по уровням высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) макромолекул. В первом приближении потенциал ионизации Д фрагмента ПФХ отражает значение его уровня ВЗМО. Зависимости величин подвижностей электронов и дырок, μ_e и μ_h , от потенциала ионизации I_D ариленового фрагмента приведены на рисунке. Из него видно, что μ_h возрастает по мере уменьшения I_D в ряду ДФО–карбазол–индокарбазол (кривые 1 и 2), а μ_e , наоборот, возрастает с увеличением I_D (кривая 3). Из рисунка также видно, что дырочная и электронная подвижности становятся сравнимы по величине для карбазолсодержащих ПФХ с кислородным мостиком, т.е. $\mu_h = \mu_e$ при $I_D = 7.4$ эВ. Уменьшение величины μ_h с ростом I_D коррелирует со снижением квантового выхода фотогенерации носителей заряда η при увеличении I_D (см. рисунок, кривые 4, 5). Отсюда можно заключить, что в процессе фотогенерации носителей заряда в ПФХ наибольшую роль играют дырочные носители заряда.

В пленках полимеров ПФХ (ФА, К8) и ПФХ (ФА, К12), содержащих карбазольный фрагмент и ФА мостиковую группу, подвижности носителей заряда близки по значению, при этом подвижность электронов ФА-содержащих ПФХ (ФА, К12) выше, чем подвижность дырок, примерно в 3 раза.

4. Заключение

1. В пленках всех полимеров ПФХ обнаружен как электронный, так и дырочный транспорт.
2. Показано, что при введении алкилкарбазольных фрагментов в полимерную цепь полифенилхинолина с увеличением длины алкильного заместителя происходит повышение дрейфовой подвижности носителей заряда (электронов и дырок).
3. В ПФХ с алкилкарбазольными фрагментами более подвижны дырки.
4. Подвижность μ_h возрастает по мере уменьшения I_D в ряду ДФО–карбазол–индокарбазол, а μ_e , наоборот, возрастает с увеличением I_D .
5. Дырочная и электронная подвижности становятся сравнимы по величине для карбазолсодержащих ПФХ с кислородным мостиком, т.е. $\mu_h = \mu_e$ при $I_D = 7.4$ эВ.
6. Варьированием химической природы мостиковой группы (кислородной и фениламинной) между фенилхинолиновыми циклами, а также выбором ариленового фрагмента можно управлять величиной (в диапазоне более порядка величины) и типом (электронным и дырочным) проводимости и получать новые материалы как с электронным, так и с дырочным типом проводимости.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00439-а).

Список литературы

- [1] Е.Л. Александрова, В.М. Светличный, Л.А. Мягкова, Т.Н. Некрасова, А.Р. Тамеев, А.В. Ванников, В.В. Кудрявцев. ФТП, **43** (3), 376 (2009).
- [2] В.М. Светличный, Е.Л. Александрова, Л.А. Мягкова, Н.В. Матюшина, Т.Н. Некрасова, Р.Ю. Смыслов, А.Р. Тамеев, С.Н. Степаненко, А.В. Ванников, В.В. Кудрявцев. ФТП, **45** (10), 1392 (2011).
- [3] А.В. Сидорович, В.М. Светличный, И.В. Калинина, Т.И. Жукова, Л.Ф. Сергеева, В.В. Кудрявцев, И.В. Гофман. Высокомолекуляр. соединения Б, **35** (9), 1538 (1993).
- [4] А.В. Ванников, А.Д. Гришина. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов (М., Наука, 1984).
- [5] А.В. Ванников, В.К. Матвеев, В.П. Сичкар, А.П. Тютнев. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства (М., Наука, 1982) гл. 1.
- [6] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин. Сенситивизированный фотоэффект (М., Наука, 1980).
- [7] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. Опт. и спектр., **64**, 1047 (1988).

Редактор Л.В. Беляков

Structural control of magnitude and type of conductivity in thin films of polyphenylquinolines

V.M. Svetlichnyi, E.L. Alexandrova*, A.R. Tameev+,
L.A. Miagkova, N.V. Matyushina

Institute of Macromolecular Compounds,
Russian Academy of Science,
199004 St. Petersburg, Russia

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Science,
194021 St. Petersburg, Russia

+ Frumkin Institute of Physical
Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Science,
119991 Moscow, Russia

Abstract The transport of charge carriers was investigated for new synthesized 2,6-polyphenylquinolines, containing either oxygen or phenylamine bridge between phenylquinoline moieties, and for alkylated derivatives of carbazole or indolo[3,2-b]carbazole. In all films of the studied polymers, both electron and hole mobility of the order of $10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ was detected, which increases with the substitution of oxygen by phenylamino bridging group as well as with the substitution of carbazole by indolocarbazole moiety. It was established that the magnitude and type of conductivity can be controlled by both the choice of arylene fragment and varying the bridging group (oxygen and phenylamine) between phenylquinoline moieties.