

Сополимеры карбазол- и индокарбазолсодержащих фенилхинолинов — новые материалы для электролюминесцентных устройств

© Е.Л. Александрова*, В.М. Светличный[†], Т.Н. Некрасова, Р.Ю. Смыслов, Л.А. Мягкова, Н.В. Матюшина, А.Р. Тамеев⁺, В.Д. Паутов, В.В. Кудрявцев

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 12 декабря 2012 г. Принята к печати 24 декабря 2012 г.)

Исследованы фото- и электрофизические свойства сополимеров на основе 2,6-полифенилхинолинов, содержащих между хинолиновыми циклами мостиковую кислородную или фениламинную группу, а в ароматическом радикале октил- или додецилкарбазольный, или диоктилиндоло[3,2-*b*]карбазольный фрагменты. Показано, что введение в состав ароматического радикала сополимера фрагментов карбазола и индо[3,2-*b*]карбазола, излучающих в видимой части спектра, позволяет достичь белой люминесценции, по интенсивности превосходящей для сополимеров в фоноинертной матрице излучение исходных гомополимеров, что наряду с довольно высокими значениями подвижностей носителей заряда на уровне $5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ делает изученные сополимеры перспективными для создания на их основе электролюминесцентных устройств.

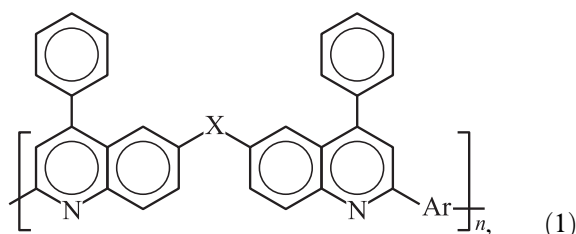
1. Введение

Ранее нами было показано [1–3], что мультифункциональные амбиполярные (т.е. способные к биполярному транспорту заряда) материалы — 2,6-полифенилхинолины (ПФХ), содержащие различные ароматические ариленовые фрагменты, имеют высокие значения подвижностей носителей заряда [3] и интенсивно люминесцируют в видимой области спектра, что делает их перспективными материалами для оптоэлектроники, в частности полимерных люминесцирующих диодов (ПЛЭД). Для применения таких материалов в электролюминесцентных устройствах требуется наличие их излучения в широкой области спектра. Поскольку известно [1,2], что энергии максимумов излучения ПФХ определяются ариленовым фрагментом, то наличие в структуре полимера нескольких таких фрагментов с различными энергиями максимумов люминесценции позволит, очевидно, получить материалы, обладающие „белым“ свечением, т.е. люминесценцией во всей видимой части спектра. Ранее было показано, что эту задачу можно решить, используя смеси ПФХ с различными ариленовыми фрагментами [4], однако более стабильными и воспроизводимыми характеристиками обладают сополимеры.

Поэтому целью данной работы является синтез сополимеров уже известных перспективных ПФХ, обладающих широким спектром люминесценции в видимой области спектра и высокими значениями подвижностей носителей заряда, для создания ПЛЭД, которые можно использовать для освещения и подсветки („белое“ свечение).

2. Объекты и методики исследования

Исследования выполнены для сополимеров (1–3) на основе ПФХ (4–8) общей формулы

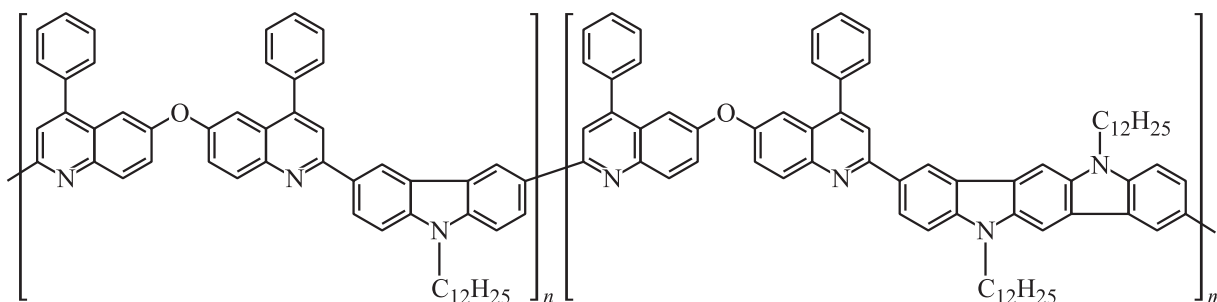


содержащих между хинолиновыми циклами мостиковую группу (X), кислородную (-O-) или фениламинную (=N-Ph-, ФА), а в ароматическом радикале (Ar): карбазольный, октил- ($\text{K}_{\text{alkyl}8}$) или додецилкарбазольный ($\text{K}_{\text{alkyl}12}$), или диоктилиндоло[3,2-*b*]карбазольный (ИК) фрагменты. Указанные ПФХ были синтезированы ранее [1] и обладали довольно высокими светочувствительными характеристиками [1–3]. Синтез сополимеров на основе ПФХ с одинаковыми мостиковыми группами (O или ФА) и K или ИК (СПФХ-1 и СПФХ-2) и на основе ПФХ с различными мостиковыми группами и одним и тем же ариленовым фрагментом (СПФХ-3), как и ранее изученных ПФХ, проводили по реакции Фридлендера [5,6] путем взаимодействия предварительно синтезированных ди-орто-аминокетонов, различающихся строением мостиковых групп — кислородной и фениламинной [7], и диацетильных производных соответствующих алкилкарбазолов и диакилиндоло[3,2-*b*]карбазола. Формулы сополимеров (1)–(3) на основе полифенилхино-

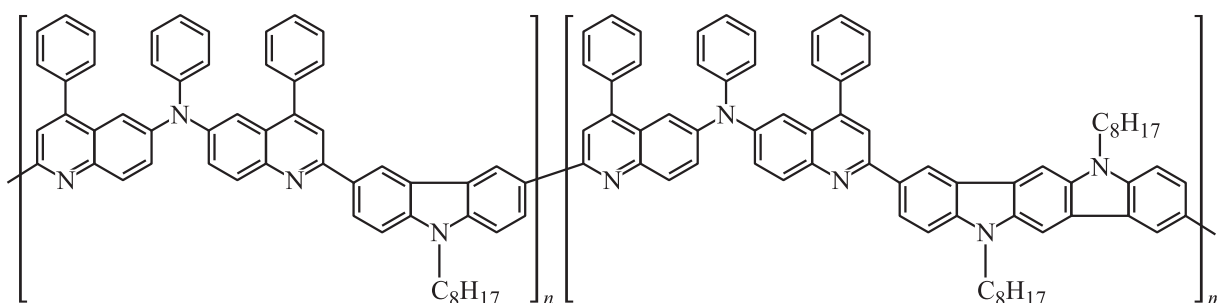
[†] E-mail: valsvet@hq.macro.ru

линов (4)–(8) и их обозначения представлены далее:

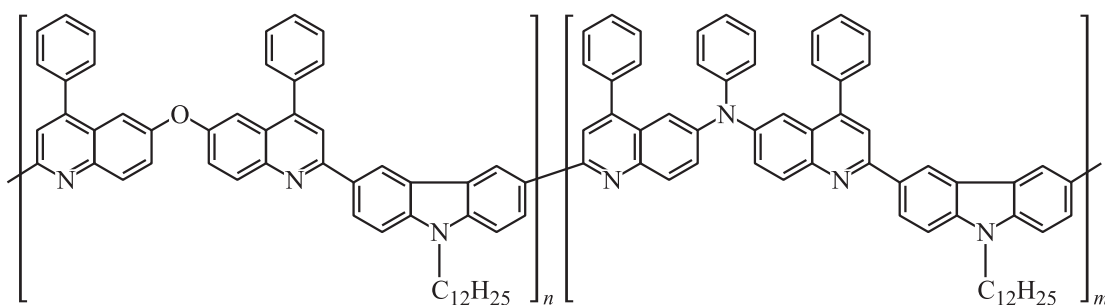
1. СПФХ-1 — [(О-К₁₂) + (О-ИК₁₂)]



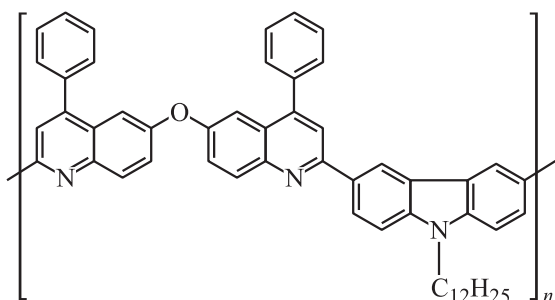
2. СПФХ-2 — [(ФА-К₈) + (ФА-ИК₈)]



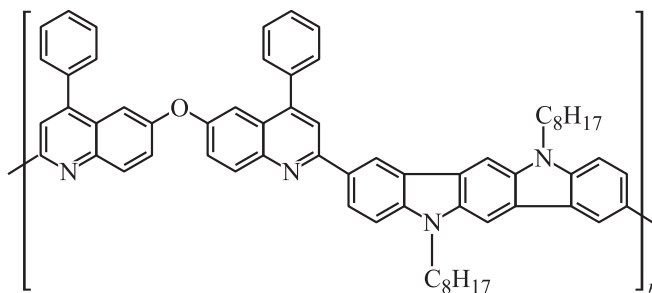
3. СПФХ-3 — [(О-К₁₂) + (ФА-К₁₂)]

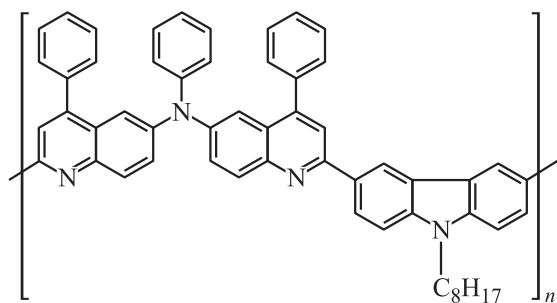
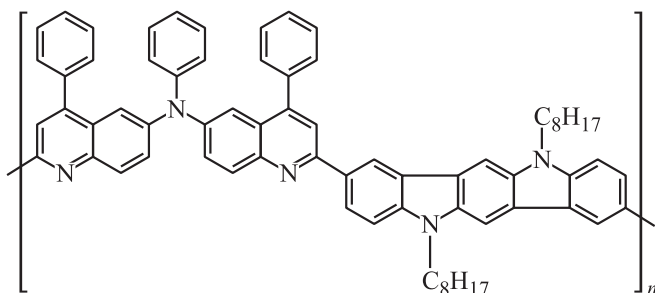
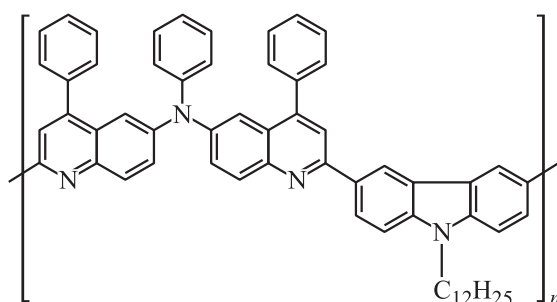


4. ПФХ — (О, К₁₂)



5. ПФХ — (О, ИК₈)



6. ПФХ — (ФА-К₈)7. ПФХ — (ФА, ИК₈)8. ПФХ — (ФА-К₁₂)

Исследования светочувствительности синтезированных сополимеров СПФХ-1–СПФХ-3 (соединения 1–3) выполнены на тонких покрытиях (пленках), которые получали методом центрифугирования на проводящую подложку (сплав $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$, смешанный оксид индия и олова — ИТО) образцов ПФХ — их растворов в хлороформе. Покрытия сушили при 70°C в течение 1 ч, их толщина составляла ~ 1 мкм. Пленки синтезированных сополимеров в матрице ПММА получали следующим образом: к раствору ПММА в хлороформе (0.5 мл) с концентрацией $c = 100$ мг/мл добавляли раствор (со)полимера $c = 2$ мг/мл, полученный раствор выливали на стеклянную подложку в кольца площадью 4 см^2 и сушили при 60°C до постоянного веса. Массовую концентрацию сополимера в пленках варьировали от 3.8 до 0.2 масс%, толщина пленок составляла ~ 1 мкм.

Электронные спектры поглощения растворов ПФХ в хлороформе концентрации $6 \cdot 10^{-6}$ моль/л в кюветках толщиной 1 см и изготовленных пленочных покрытий записывали на спектрофотометре СФ-2000 („ЛОМО“).

Светочувствительность $S_{0,1}$ и квантовый выход фотогенерации носителей заряда η измеряли в электрофотографическом режиме по методике [8,9] 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 собирания фотогенерированных носителей [9]. Используя модель Онзагера, по полевым зависимостям $\eta(E)$, согласно методике [9], 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% [9].

Спектры люминесценции растворов и пленок ПФХ измеряли на люминесцентном спектрофотометре LS-100 фирмы РТИ® (Канада) в интервале длин волн 380–700 нм. Обратная величина линейной дисперсии дифракционных решеток прибора — 4 нм/мм. Геометрическая ширина щелей на выходе монохроматора возбуждения — 1 или 1.5 мм, на входе монохроматора флуоресценции — 1 мм. Чувствительность ФЭУ — 500 В. Выбор длины волн возбуждения 365 и 425 нм, которая должна лежать в области поглощения полимера, обусловлен спектром поглощения ПФХ, содержащих мостиковые группы (–O–) и (=N-Ph): для первого края поглощения — 380 нм, для второго — 400 нм. Для сравнения люминесцентных свойств полимеров интенсивность люминесценции определяли относительно лабораторного эталона, что отражено в обозначении I_{lum} отн.ед. Длительность люминесценции τ_{fl} определяли в импульсном режиме возбуждения при 358 нм по спаду интенсивности свечения в интервале длин волн 473–500 нм. Значения τ_{fl} вычисляли, используя итеративную процедуру с расчетом интеграла свертки одноэкспоненциального спада интенсивности с функцией инструментального отклика по программе ЭВМ [10]. Ширина функции инструментального отклика 10 нм. Достоверность совпадения экспериментального сигнала с математически рассчитанным контролировали по статистическому параметру — приведенному χ^2 , характеризующему степень совпадения экспериментальных данных с теоретической моделью (спад интенсивности свечения по одноэкспоненциальной зависимости).

Измерения дрейфовой подвижности носителей заряда μ , характеризующей зарядо-транспортные свойства пленок полимера, выполнены с помощью времяпролетного (ВП) метода [1] в диодных структурах при комнатной температуре.

3. Результаты исследований

3.1. Фотофизические свойства

Фотофизические свойства сополимеров ПФХ исследовали, используя комплексный подход, охватываю-

ший рассмотрение исследуемых систем на мономолекулярном уровне (растворы) и уровне надмолекулярных структур (индивидуальные покрытия, композиты на основе полимерных матриц). На мономолекулярном уровне, варьируя качество растворителя, возможно выявление влияния внутримолекулярного взаимодействия на фотолюминесцентные свойства. Кроме того, для разделения процессов внутримолекулярного и межмакромолекулярного переноса энергии нужно исследовать фотолюминесценцию смесей гомополимеров. В то же время метод матричной изоляции позволит убрать межмакромолекулярные взаимодействия, интенсификация которых в покрытиях приводит к эффективному тушению люминесценции.

3.2. Поглощение и светочувствительные свойства сополимеров и их компонент

Спектры поглощения растворов (хлороформ, $c = 6 \cdot 10^{-6}$ моль/л) синтезированных сополимеров на основе К и ИК ариленовых фрагментов с различными (как -О-, так и -ФА-) мостиковыми группами и на основе К с ФА и О мостиковыми группами приведены на рис. 1 (кривые 1–3) в сопоставлении со спектрами исходных полимеров (кривые 4–7). Из рис. 1 видно, что в спектрах сополимеров (кривые 1, 2 и 3) присутствуют максимумы, характерные для исходных полимеров с кислородной (кривые 4 и 5) и ФА (кривые 6 и 7) мостиковыми группами. Например, для СПФХ-2 — [(ФА-К₈) + (ФА-ИК₈)] спектры поглощения гомополимеров, как видно из рис. 1 (кривые 6 и 7), состоят из двух полос — коротковолновой с максимумом в области 290–350 нм и длинноволновой с максимумом ~ 425 нм (для ФА-К₈ — 291 и 423 нм, для ФА-ИК₈ — 351 и 422 нм, а для сополимера — 298, 351 и 427 нм). Коротковолновая полоса связана с переходами $\pi-\pi^*$ в арильном фрагменте, и ее положение чувствительно к изменению его химической структуры — при переходе от карбазола к индокарбазолу она смещается в длинноволновую область на ~ 0.7 эВ [4], при этом длина алкильного заместителя в К и ИК не влияет на ее положение (рис. 1, кривые 4 и 7 относительно кривой 6). Вторая полоса 400–440 нм с меньшей энергией (2.8–3.1 эВ) близкой интенсивности обусловлена образованием внутримолекулярного комплекса с переносом заряда (ВКПЗ), или донорно-акцепторного комплекса (Д-А) в хинолиновом фрагменте между хинолиновым кольцом и мостиковой группой [4]. В спектре поглощения сополимера также присутствуют две полосы. Положение длинноволновой полосы совпадает с положением соответствующей полосы для гомополимеров и связано с формированием ВКПЗ в хинолиновом фрагменте. Широкая коротковолновая полоса представляет собой суммарный спектр полос поглощения гомополимеров. Аддитивность спектра сополимера обусловлена тем, что разделение зарядов происходит в пределах одного фрагмента ФА-К₈ или ФА-ИК₈, не затрагивая удаленные по

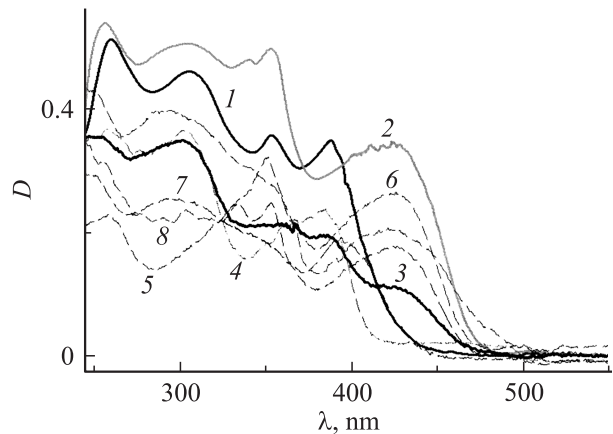


Рис. 1. Спектры поглощения сополимеров ПФХ: 1 — [(О-К₁₂) + (О-ИК₁₂)], 2 — [(ФА-К₈) + (ФА-ИК₈)], 3 — [(О-К₁₂) + (ФА-К₁₂)] и исходных гомополимеров: 4 — ПФХ (О-К₁₂), 5 — ПФХ (О-ИК₈), 6 — ПФХ (ФА-К₈), 7 — ПФХ (ФА-К₁₂), 8 — ПФХ (ФА-ИК₈).

цепи фрагменты. Весь спектр поглощения при переходе от растворов к покрытиям для изученных сополимеров, как ранее было показано для их компонентов, не меняется (на рис. 1 не показаны) и определяет область спектральной чувствительности и светочувствительные свойства пленок сополимеров (рис. 2, а).

Из табл. 1, в которой даны фотофизические параметры синтезированных сополимеров, и рис. 2, где приведены спектры светочувствительности (рис. 2, а) и определяющего ее квантового выхода фотогенерации свободных носителей заряда η (рис. 2, б), видно, что по величине интегральной светочувствительности $S_{0.1}^{int}$ на уровне $6 \cdot 10^{-4} - 1.3 \cdot 10^{-3}$ (лк · с)⁻¹ и квантового выхода фотогенерации свободных носителей заряда $\eta \approx 0.07 - 0.13$ (см. табл. 1) синтезированные сополимеры (рис. 2, кривые 1 и 2) занимают промежуточное положение между ПФХ с карбазольным [$S_{0.1}^{int} = 5 \cdot 10^{-4} - 1.2 \cdot 10^{-3}$ (лк · с)⁻¹, $\eta \approx 0.06 - 0.12$ (кривые 3 и 5)] и индокарбазольным [$S_{0.1}^{int} = 7.5 \cdot 10^{-4} - 1.2 \cdot 10^{-4}$ (лк · с)⁻¹, $\eta \approx 0.1$ фрагментами (кривые 4 и 6)] как для полимеров с кислородным (кривые 3 и 4), так и с ФА мостиковой (кривой 5 и 6) группами соответственно, а для карбазолсодержащего сополимера с О и ФА мостиковыми группами значения $S_{0.1}^{int}$ и η — средние между значениями $S_{0.1}^{int}$ и η соответствующих гомополимеров (кривые 4, 6).

3.3. Фотолюминесценция сополимера и соответствующих гомополимеров в растворе

Исследование люминесцентных свойств синтезированных сополимеров показало, что как СПФХ-1 — [(О-К₁₂)-(О-ИК₁₂)], СПФХ-2 — [(ФА-К₈)-(ФА-ИК₈)], так и СПФХ-3 — [(О-К₁₂)-(ФА-К₁₂)] обладают интенсивной люминесценцией в хлороформе (рис. 3, кривые 1–3),

Таблица 1. Оптические и электрические характеристики сополимеров ПФХ и соответствующих им гомополимеров различной структуры

ПФХ	λ_{\max} , нм		Фотогенерация				Люминесценция		μ , см ² В ⁻¹ с ⁻¹ , при $E = 1.6 \cdot 10^5$ В/с		E_g , эВ	μ_{eD} , D
	УФ	видимая	$S_{0.1}^{\text{int}}$, (лк · с) ⁻¹	η	r_T , нм	η_0	$\lambda_{\max}^{\text{lum}}$, нм	I_{lum} отн. ед.	дырочная	электронная		
Сополимер ПФХ [(О-К ₁₂) + (О-ИК ₁₂)]	340, 360	440	$5.2 \cdot 10^{-4}$	0.07	2.2	0.14	497	0.37	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	2.7	10.8
Сополимер ПФХ [(ФА-К ₈) + (ФА-ИК ₈)]	350	440	$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.13	2.3	0.23	481	0.56	$6.0 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	2.3	18.0
Сополимер ПФХ [(О-К ₁₂) + (ФА-К ₁₂)]	360	440	$8.7 \cdot 10^{-4}$	0.11	2.3	0.23	481, 497	≈ 0.4	—	—	2.5	14.5
ПФХ-(О-К ₁₂)	360	395	$4.8 \cdot 10^{-4}$	0.057	2.2	0.12	430	0.56	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	3.1	9.1
ПФХ-(О-ИК ₈)	340, 360	400 520 (сл.)	$7.5 \cdot 10^{-4}$	0.085	2.4	0.17	550, 520	0.67	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-6}$	2.7	14.3
ПФХ-(ФА-К ₈)	—	440	$8.9 \cdot 10^{-4}$	0.12	2.6	0.21	490, 510	0.99	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	2.5	18, 9
ПФХ-(ФА-ИК ₈)	350	440–450	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.15	2.8	0.31	500	0.14	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	2.3	27.9
ПФХ-(ФА-К ₁₂)	—	440	$9.3 \cdot 10^{-4}$	0.125	2.6	0.22	490–510 540–560	1	$7.0 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	2.5	19.8

Примечание. λ_{\max} и $\lambda_{\max}^{\text{lum}}$ — длины волн максимумов поглощения и люминесценции; $S_{0.1}^{\text{int}}$ — значения интегральной светочувствительности; η — квантовый выход фотогенерации свободных носителей заряда; η_0 — квантовый выход образования связанных пар носителей заряда; r_T — радиус термализации; I_{lum} — относительная интенсивность люминесценции; μ — дрейфовая подвижность носителей заряда; E_g — энергия ширины запрещенной зоны; μ_{eD} — дипольный момент молекулы в возбужденном состоянии.

однако по интенсивности уступают таковой у гомополимеров (рис. 3, кривые 4–8). Причем вид спектра зависит как от длины волны λ_{ex} (рис. 4), так от природы выбранного растворителя (рис. 5). Из рис. 4 видно, что длина волны возбуждения λ_{ex} определяет интенсивность люминесценции, в частности в максимуме излучения I_{500} , характерном для ИК-содержащих полимеров, причем перераспределение $I_{500}(\lambda_{\text{ex}})$ зависит от мостиковой группы, т. е. спектра поглощения полимера, который для ФА содержащего сополимера смещен в область больших длин волн (кривая 1 относительно кривой 2). Таким образом, спектр возбуждения ПФХ (рис. 4) при переходе от кислородной к мостиковой группе ФА смещается, как и спектр поглощения (рис. 1).

При возбуждении в области длин волн 365–450 нм (для каждого сополимера выбор длины волны возбуждения делали на основании анализа спектров возбуждения, приведенных на рис. 6) для растворов изученных сополимеров в хлороформе (СНCl₃, $c = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) — растворителе хорошего термодинамического качества, в спектрах люминесценции наблюдается одна полоса с $\lambda_{\max} = 500$ нм для образца [(О-К₁₂) + (О-ИК₁₂)] и 480–490 нм для [(ФА-К₈) + (ФА-ИК₈)] (рис. 5, кривые 1, 2 соответственно).

Наличие в слабополярных растворителях двух близко расположенных максимумов (473–500 нм), по-

видимому, обусловлено образованием Д-А комплекса с различной степенью разделения зарядов, находящихся в равновесии, которое при увеличении полярности растворителя постепенно смещается в сторону комплекса с полным разделением зарядов.

Изменение вида спектров люминесценции при варьировании растворителя иллюстрирует рис. 5. На нем приведены спектры люминесценции сополимера СПФХ-2 в растворителях различной полярности: неполярных (диоксан с величиной диэлектрической проницаемости $\epsilon = 2.2$, толуол с $\epsilon = 2.3$), слабополярных (хлороформ с $\epsilon = 4.64$) и сильнополярных (ацетон с $\epsilon = 20.9$, ДМФА с $\epsilon = 36.7$, ацетонитрил с $\epsilon = 38$). Видно, что при увеличении полярности растворителя для всех полимеров спектры люминесценции существенно меняются: во-первых, исчезает второй длинноволновый максимум; во-вторых, наблюдается положительный сольватохромный сдвиг полосы с $\lambda_{\max} = 473$ (для толуола $\epsilon = 2.2$) до $\lambda_{\max} = 500$ нм (для ДМФА, $\epsilon = 36.7$). Это означает, что в возбужденном состоянии полярность растворителя оказывает гораздо более сильное влияние на положение энергетических уровней, чем в основном состоянии, т. е. в возбужденном состоянии перенос электрона от донора к акцептору более эффективен и должен приводить к увеличению дипольного момента системы. Сравнение спектров люминесценции растворов (в хлороформе)

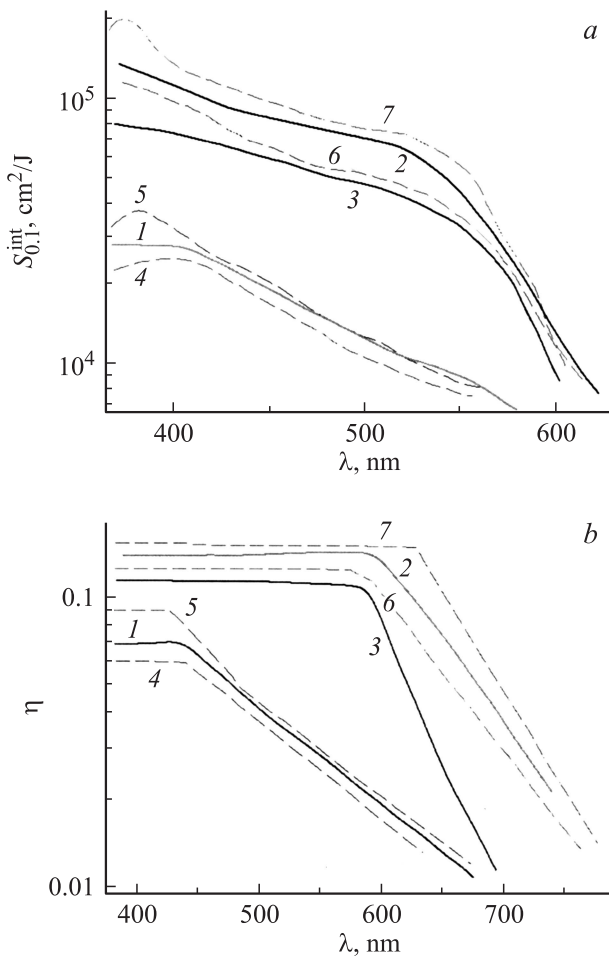


Рис. 2. Спектры светочувствительности $S_{0,1}^{int}$ (a) и квантового выхода фотогенерации носителей заряда η (b) пленочных покрытий сополимеров: 1 — [(О-К₁₂) + (О-ИК₁₂)], 2 — [(ФА-К₈) + (ФА-ИК₈)], 3 — [(О-К₁₂) + (ФА-К₁₂)] и исходных полифенилхинолинов: 4 — ПФХ(О-К₁₂), 5 — ПФХ(О-ИК₈), 6 — ПФХ(ФА-К₈), 7 — ПФХ(ФА-ИК₈).

сополимеров СПФХ-1 и СПФХ-2 (рис. 3, кривые 1 и 2) с соответствующими спектрами гомополимеров ПФХ(О-К₁₂), ПФХ(О-ИК₁₂) (рис. 7, a) и ПФХ(ФА-К₈), ПФХ(ФА-ИК₈) (рис. 7, b) показывает, что положение и форма полосы люминесценции сополимера СПФХ-1 [(О-К₁₂) + (О-ИК₁₂)] близки к положению и форме полосы для гомополимера ПФХ(О-ИК₈), а полоса, характерная для ПФХ(О-К₁₂), отсутствует. Для объяснения наблюдаемого эффекта были сопоставлены спектры поглощения и люминесценции исходных гомополимеров. Видно, что спектр поглощения для гомополимера ПФХ(О-ИК₁₂) (рис. 1, кривая 5) перекрывается со спектром люминесценции ПФХ(О-К₁₂) (рис. 5, кривая 4) в диапазоне 400–425 нм, что обеспечивает необходимое условие для фёрстеровского резонансного переноса энергии (ФРЭП) между структурными единицами в полимерной цепи. Кроме того, длинноволновый край полосы люминесценции ПФХ(О-К₁₂) перекрывается с

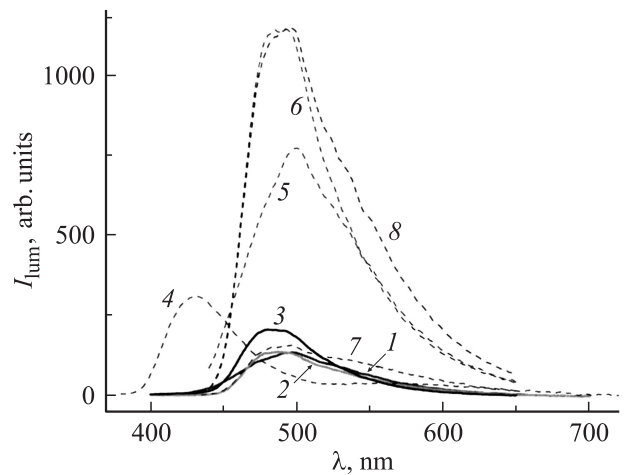


Рис. 3. Спектры люминесценции (при длинах волн возбуждения $\lambda_{ex} = 425$ нм для всех, кроме 4; для 4 $\lambda_{ex} = 365$ нм) растворов сополимеров (1)–(3) и исходных гомополимеров (4)–(8) с различными мостиковыми группами в хлороформе: 1 — [(О-К₁₂) + (О-ИК₁₂)], 2 — [(ФА-К₈) + (ФА-ИК₈)], 3 — [(О-К₁₂) + (ФА-К₁₂)], 4 — ПФХ(О-К₁₂), 5 — ПФХ(О-ИК₈), 6 — ПФХ(ФА-К₈), 7 — ПФХ(ФА-ИК₈), 8 — ПФХ(ФА-К₁₂); $c = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

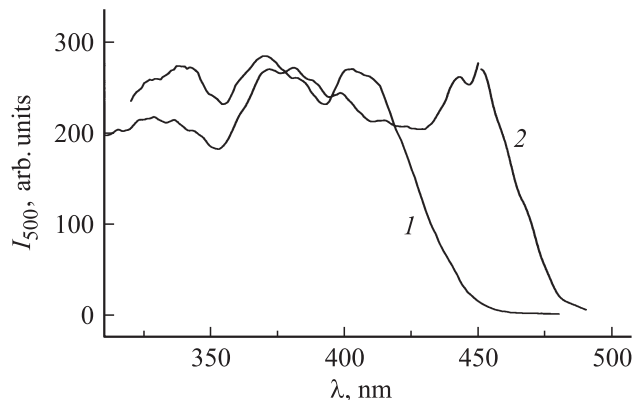


Рис. 4. Спектры возбуждения сополимеров: 1 — СПФХ-1, 2 — СПФХ-1 в хлороформе; $c = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

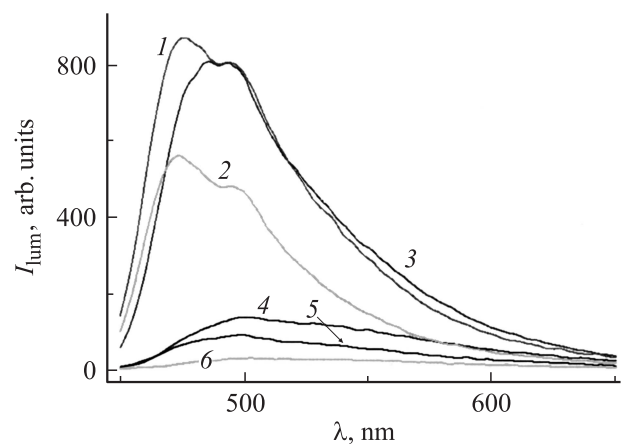


Рис. 5. Спектры люминесценции сополимера СПФХ-2 [(ФА-К₈) + (ФА-ИК₈)] в разных растворителях: 1 — диоксан, 2 — толуол, 3 — хлороформ, 4 — ацетон, 5 — ДМФА, 6 — ацитонитрил.

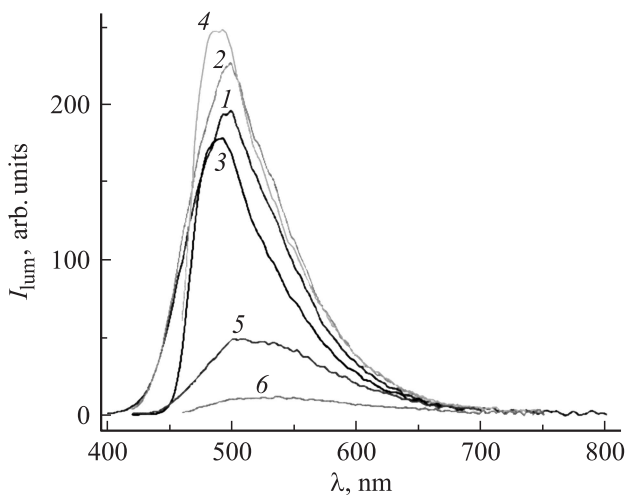


Рис. 6. Спектры люминесценции сополимеров СПФХ-1 [(О-К₁₂) + (О-ИК₁₂)] (1, 2, 5) и СПФХ-2 [(ФА-К₈) + (ФА-ИК₈)] (2, 4, 6) в хлороформе (1–4) и ацетонитриле (5, 6); $c = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л при $\lambda_{\text{ex}} = 365$ (1, 3), 403 (2, 5) и 450 нм (4, 6).

коротковолновым краем полосы ПФХ(О-ИК₈), и область перекрытия составляет ~ 50 нм. Таким образом осуществляется внутримолекулярная миграция энергии от фрагмента, люминесцирующего в коротковолновой области, к структурной единице, содержащей индокарбазольный фрагмент, т. е. происходит эффективный перенос ЭЭВ от ПФХ(О-К₁₂) к ПФХ(О-ИК₈) и в результате в спектре люминесценции сополимера отсутствует полоса люминесценции ПФХ(О-К₁₂). В отличие от сополимера СПФХ-1, в котором вся энергия электронного возбуждения „перекачивается“ к индокарбазолсодержащей структурной единице, в сополимере СПФХ-2 обе структурные единицы „активны“ в фотоэмиссии.

При переходе к полярному растворителю — ацетонитрилу (рис. 6, кривые 5 и 6) падает интенсивность люминесценции не только раствора сополимера СПФХ-1, но и СПФХ-2. Из рис. 6 (ср. кривые 2 и 5, 4 и 6) видно, что интенсивность снижается в 5 (кривая 5 относительно 2) и 20 (кривая 6 относительно 4) раз соответственно, максимумы полос люминесценции смещаются в длинноволновую область на 20–40 нм (от 498 до 540 нм для СПФХ-2) с одновременным уширением полосы в ту же сторону. Аналогичное влияние полярности растворителя на спектры люминесценции наблюдается и для гомополимеров (на рис. 5 не показано).

Обнаружено, что изменение диэлектрической проницаемости растворителя оказывает более сильное влияние на положение полосы в спектрах люминесценции как гомо-, так и сополимеров, чем в спектрах поглощения. Это указывает на то, что в возбужденном состоянии полярность растворителя оказывает гораздо более сильное влияние на положение энергетических уровней, чем в основном состоянии, т. е. в возбужденном состоянии перенос электрона от донора к акцептору

более эффективен, что и приводит к увеличению дипольного момента системы. Ранее подобный эффект наблюдали для системы ПФХ(О-К₁₂) [12], где было показано, что дипольный момент в возбужденном состоянии больше, чем в основном. Аналогичные результаты расчета дипольных моментов в основном и возбужденном состояниях получены в работе [11]. Для данных сополимеров величины дипольных моментов в возбужденном состоянии μ_e рассчитаны исходя из значений μ_e для ПФХ(О-К₁₂) и оценены на основании параметров фотогенерации свободных носителей зарядов η_0 и r_T ($\mu_e \geq 1/4\eta_0 r_T$). Зная величины η_0 и r_T для сополимеров (табл. 1), определяли величины μ_e для изученных сополимеров и образующих их гомополимеров (табл. 1). За величину μ_e для ПФХ(О-К₁₂) принимали среднюю величину, полученную в работе [2], равную 9D. Рассчитанные значения μ_e приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что значения μ_e для ФА-содержащих гомо- и сополимеров превышают μ_e для кислородсодержащего ПФХ(О-К₁₂) в 2–3 раза.

Сдвиг спектров люминесценции в красную область и одновременное резкое падение интенсивности указывают на полный перенос электрона от донора к акцептору [12]. В отличие от низкомолекулярных соединений и олигомеров существенное влияние на спектры люминесценции (со)полимеров может оказывать не только изменение полярности растворителя, но и термодинамическое качество растворителя. Наблюдаемые изменения в спектрах люминесценции сополимеров при переходе от хлороформа к ацетонитрилу (термодинамически плохому растворителю) связаны не только с увеличением полярности растворителя, но и с усилением внутри- и межмолекулярных взаимодействий, что способствует образованию эксимеров и эксиплексов с низким квантовым выходом, люминесцирующих в более длинноволновой области. В результате интенсивность люминесценции падает.

Времена жизни возбужденного состояния τ_{fl} сополимера СПФХ-2 в разбавленных растворах были измерены в толуоле, хлороформе и ДМФА (табл. 2). В толуоле времена τ_{fl} определены в обоих максимумах полос люминесценции 473 и 500, а в хлороформе и ДМФА — при 490 и 500 нм соответственно. Во всех

Таблица 2. Длины волн максимумов испускания ($\lambda_{\text{max}}^{\text{lum}}$), времена жизни возбужденного состояния τ_{fl} и χ^2 сополимера [(ФА-К₈) + (ФА-ИК₈)] в растворителях различной полярности

Растворитель	$\lambda_{\text{max}}^{\text{lum}}$	τ_{fl} , нс	χ^2
Диметилформамид	500	3.5	0.96
Хлороформ	490	2.5	1.28
Толуол	500	2.6	1.01
	473	2.0	1.12

Примечание. χ^2 — статистический параметр, показывающий различие между экспериментальными данными и предлагаемой теоретической моделью (одноэкспоненциальный спад).

случаях кривые спада интенсивности люминесценции описываются одноэкспоненциальной зависимостью

$$I = I_0 \exp(-t/\tau_{\text{fl}}).$$

Значения параметра, приведенного χ^2 , близки 1. Из табл. 2 следует, что в полосе донорно-акцепторного комплекса (473–500 нм) с увеличением полярности растворителя ($\epsilon = 2.3\text{--}36.7$) и, следовательно, с увеличением разделения зарядов значения τ_{fl} увеличиваются с 2.6 нс для растворителя с $\epsilon = 2.3$, до 3.5 нс для $\epsilon = 36.7$. Различие в значениях τ в толуоле в полосах 473 и 500 нм подтверждает выше сделанное предположение о том, что в слабополярных растворителях возможны состояния с различной степенью разделения зарядов. Определенные величины времен жизни возбужденных состояний τ_{fl} коррелируют с полученными ранее результатами для кислородсодержащего ПФХ, для которого время $\tau_{\text{fl}} \approx 1$ нс, т.е. отличается от τ_{fl} ФА-содержащего сополимера, как и связанный с τ_{fl} дипольный момент $\mu_e \sim r_T \sim \tau_{\text{fl}}$, в 2.5 раза.

Для объяснения полученных результатов по люминесценции сополимеров необходимо исследование фотолуминесцентных свойств их структурных единиц — гомополимеров, образующих сополимеры, и их смесей, применяя к их компонентам вышеуказанный подход к изучению внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

3.4. Фотофизические свойства смесей полимеров в растворе

Дополнительным подтверждением внутримолекулярного переноса энергии электронного возбуждения в сополимерах, наряду с независимостью формы спектра люминесценции от длины волны возбуждения, являются данные по изучению фотолуминесценции растворов смесей гомополимеров (рис. 7).

Для выяснения вклада каждой структурной единицы в люминесценцию сополимера (на примере кислородсодержащего сополимера СПФХ-1) проверено сравнение спектров люминесценции растворов исходных гомополимеров ПФХ(О-К₁₂) и ПФХ(О-ИК₈) и их механических смесей. На рис. 7, а приведены спектры люминесценции эквимольной механической смеси гомополимеров. Кривые 1 и 2 получены при концентрации каждого компонента $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (как для индивидуальных гомополимеров на рис. 5), а кривые 3 и 4 при концентрации каждого компонента 10^{-5} моль/л, при этом суммарная концентрация полимера в растворе равна $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Низкая интенсивность люминесценции при концентрации каждого компонента $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л указывает на концентрационное тушение в растворе.

Из рис. 7, а следует, что для этой смеси форма спектра зависит от длины волны возбуждения. При возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм отчетливо видна полоса ПФХ(О-К₁₂), а полоса ПФХ(О-ИК₈) присутствует в виде плеча, в то время как при возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 403$ нм наблюдается одна полоса с широким максимумом в области

440–495 нм. Такое перераспределение интенсивностей, связанное с разной поглощательной способностью полимеров, указывает на то, что между ними нет взаимодействия: каждый компонент полимерной системы поглощает и люминесцирует сам по себе. В области 365 нм молярные коэффициенты поглощения близки между собой и интенсивность суммарного спектра практически складывается с равными вкладами обоих компонент. В случае же возбуждения при 405 нм молярные коэффициенты поглощения отличаются почти в 5 раз, что приводит к увеличению интенсивности полосы ПФХ(О-ИК₈). Таким образом, фотолуминесценция смеси ПФХ(О-К₁₂) + ПФХ(О-ИК₈) определяется испусканием обоих компонент. Поскольку речь идет о мономолекулярном уровне исследования, это означает, что взаимодействия с образованием комплексов либо ассоциатов в растворе смесей не происходит. Таким образом, если бы в сополимере не было переноса энергии, то форма спектров фотолуминесценции должна напоминать форму для смеси компонент, составляющих сополимеры в соответствующей пропорции, а этого не наблюдается.

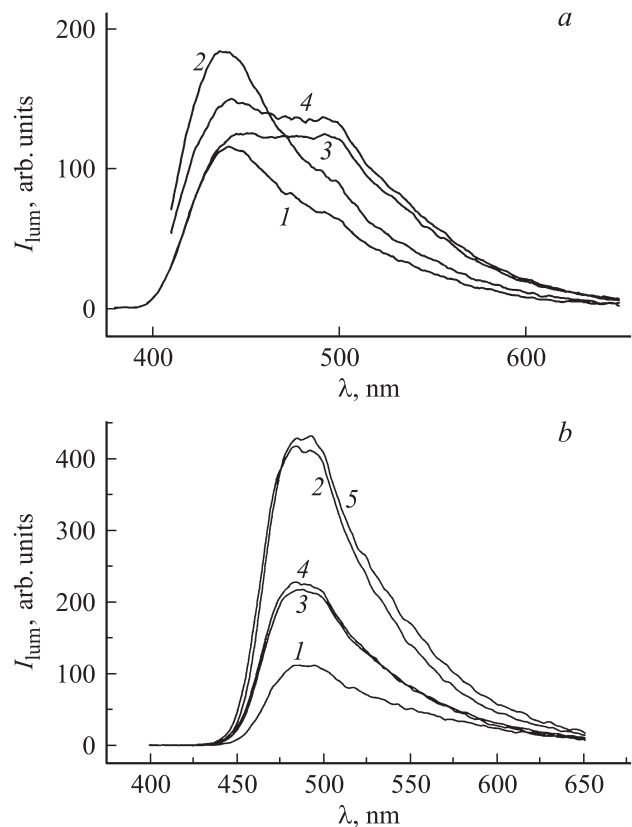


Рис. 7. а — спектры люминесценции эквимольной смеси [ПФХ(О-К₁₂) и ПФХ(О-ИК₈)] при $\lambda_{\text{ex}} = 365$ (1, 2) и 403 нм (3, 4) при двух концентрациях полимеров c в растворе: $2 \cdot 10^{-5}$ (1, 3) и $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2, 4). б — спектры люминесценции гомополимеров ПФХ (ФА-ИК₈) (1), ПФХ(ФА-К₈) (2) и их механических смесей: 3 — смесь [0.7ПФХ(ФА-ИК₈)–0.3ПФХ(ФА-К₈)], 4 — смесь [0.5ПФХ(ФА-ИК₈)–0.5ПФХ(ФА-К₈)], 5—сополимер СПФХ-2 в хлороформе при $\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм.

Иная ситуация наблюдается для сополимера СПФХ-2 (и механических смесей ПФХ(ФА-К₈) + ПФХ(ФА-ИК₈)) (рис. 7, *b*). В этом случае интенсивность люминесценции раствора смеси (кривые 3 и 4) практически равна сумме интенсивностей (с учетом концентрации) исходных гомополимеров (кривые 1 и 2), но в ~ 2 раза больше соответствующей величины для сополимера (кривая 5). Возможно, это связано с тем, что в гомополимере ПФХ(ФА-ИК₈) выше вероятность образования эксимеров между фрагментами комплекса, которые приводят к безызлучательной потере энергии. На это указывает уширение длинноволновой части спектра по сравнению с гомополимером ПФХ(ФА-К₈). В сополимере же вероятность формирования такого типа эксимеров затруднена в результате появления развязок в виде фрагментов (ФА-К₈), и, следовательно, потери энергии становятся менее существенными.

3.5. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия в пленках сополимеров и смесей

Влияние усиления как внутримолекулярного, так и межмолекулярного взаимодействия на интенсивность фотолюминесценции наблюдается, как было показано, при ухудшении термодинамического качества растворителя и при переходе от растворов к покрытиям изучаемых сополимеров, а также при введении их в фотонейтральную матрицу, например, полиметилметакрилата (ПММА) [13].

На рис. 8, *a* приведены спектры люминесценции покрытий, приготовленных из сополимеров СПФХ-1 и СПФХ-2. Сравнение спектральных кривых показывает значительное падение люминесценции исследуемых сополимеров (кривые 1, 2), когда они находятся в покрытии по сравнению даже с их растворами в плохом растворителе (рис. 3 и 5). Это „драматическое“ уменьшение интенсивности люминесценции означает усиление межмакромолекулярных взаимодействий по сравнению с разбавленными растворами, которое теперь сопровождается предсказанными эксимерным и эксиплексным излучениями в полосе люминесценции с максимумом интенсивности при 630 нм (рис. 8, *a*, кривые 1, 2). Аналогичные смещения максимума люминесценции и уменьшение интенсивности свечения пленок обнаружены ранее для исходных гомополимеров [2].

При введении сополимеров СПФХ-1 и СПФХ-2 в фотонейтрную матрицу полиметилметакрилата (рис. 8, *b*, кривые 1 и 2) вид спектра становится таким же, как для сополимеров в растворе (рис. 3, кривые 1 и 2), т. е. исчезает полоса 630 нм, обусловленная межмолекулярным взаимодействием (молекулы сополимера, разделенные фотонейтрной матрицей, практически не взаимодействуют), а интенсивность люминесценции возрастает, как и для изученных ранее гомополимеров ПФХ [2]. Она увеличивается более чем на порядок величины и становится сравнимой (несмотря на более низкие значения сополимеров по сравнению с гомополимерами, как это

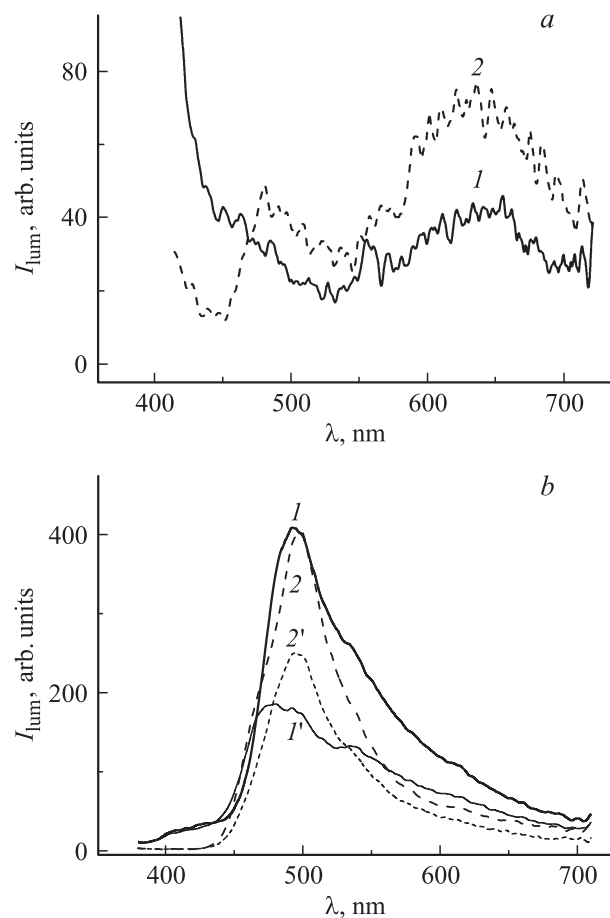


Рис. 8. Спектры люминесценции приготовленных в виде покрытий (*a*) и диспергированных ($c = 0.6–1.5$ масс%) в матрице ПММА (*b*) сополимеров СПФХ-1 (1) и СПФХ-2 (2) и соответствующих их составу смесей [ПФХ(О-К₁₂) + ПФХ(О-ИК₈)] (1') и [ПФХ(ФА-К₈) + ПФХ(ФА-ИК₈)] (2'). Возбуждение люминесценции $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм. Толщина пленки 12 мкм.

видно из рис. 3) с интенсивностью люминесценции наиболее сильно излучающего полимера ПФХ(О-К₁₂) в ПММА [2]. В спектрах наблюдается полоса при 500 нм и плечо при 540 нм (рис. 8, *b*, кривая 1). Сравнение данных спектров со спектром введенной в матрицу ПММА смесью соответствующих гомополимеров (рис. 8, *b*, кривая 1') показывает, что для них плечо при 540 нм выравнивается с основным максимумом при 500 нм и характер люминесценции при этом приближается к „белой“. Для СПФХ-2 в матрице ПММА (рис. 8, *b*, кривая 2) в спектре также наблюдается максимум при 500 нм, но выраженный значительно слабее, чем для СПФХ-1, с плечом при 540 нм, которое как и для СПФХ-1, проявляется сильнее для смеси (рис. 8, *b*, кривая 2').

3.6. Электрофизические (транспортные) свойства

Переход от гомополимеров ПФХ(ФА-К₈) и ПФХ(ФА-ИК₈) и их механических смесей к сополимеру

СПФХ-2 практически не меняет форму спектра (спектральный состав излучения), но позволяет увеличить интенсивность свечения в 2 раза. По сравнению с исходными полимерами для исследованных сополимеров значения величин подвижности носителей заряда (табл. 1) равны $\mu_h \approx 5 \cdot 10^{-6}$, $\mu_e \approx 3 \cdot 10^{-6}$ для сополимера с кислородной и $\mu_h \approx 6 \cdot 10^{-6}$, $\mu_e \approx 3 \cdot 10^{-6}$ для сополимера с ФА мостиковыми группами. Видно, что поведение сополимеров с кислородной и ФА мостиковыми группами различно: для кислородной значения величин μ_h и μ_e превышают таковое для исходных ПФХ, а для ФА — наоборот, более чем на порядок ниже соответствующих значений μ_h и μ_e для исходных полимеров. Такое поведение величин μ_h и μ_e может быть связано с тем, что сильные акцепторы ФА создают ловушки для носителей заряда, снижая тем самым значения подвижности носителей заряда обоих знаков.

Таким образом, с точки зрения фото- и электрофизических свойств как оптоэлектронный материал для светодиодов наиболее перспективен сополимер карбазола и индолокарбазола с кислородной мостиковой группой, обладающий люминесценцией, близкой к „белой“, и имеющий значения подвижности носителей заряда на уровне $5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, что на порядок величины превышает значения для его ФА аналога, а переход от гомополимеров ПФХ(ФА-К₈) и ПФХ(ФА-ИК₈) и их механических смесей к сополимеру [(ФА-К₈) + (ФА-ИК₈)] практически не меняет форму спектра (спектральный состав излучения), но позволяет увеличить интенсивность свечения в 2 раза.

4. Заключение

Таким образом, полученные результаты показывают, что переход от гомополимеров ПФХ(ФА-К₈) ПФХ(ФА-ИК₈) и их механических смесей к сополимеру [(ФА-К₈) + (ФА-ИК₈)] практически не меняет форму спектра (спектральный состав излучения), но позволяет увеличить интенсивность свечения в 2 раза. При этом: — величины $S_{0,1}^{\text{int}} = 6 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-3} (\text{лк} \cdot \text{с})^{-1}$ и $\eta \approx 0.1$ для синтезированных полимеров находятся между значениями для полимеров — их компонент (карбазольных и индолокарбазольных ПФХ); — сополимеры интенсивно люминесцируют в слабополярных растворителях в области спектра 470–550 нм; — покрытия, приготовленные из сополимеров, введенных в фотоинертную матрицу ПММА, обладают люминесценцией, превышающей таковую для исходных сополимеров на порядок величины.

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, Т.Н. Некрасова, Р.Ю. Смыслов, Л.А. Мягкова, Н.В. Матюшина. *ФТП*, **46** (4), 512 (2012).
- [3] В.М. Светличный, Е.Л. Александрова, А.Р. Тамеев, Л.А. Мягкова, Н.В. Матюшина. *ФТП*, **46** (4), 507 (2012).
- [4] Е.Л. Александрова, В.М. Светличный, Л.А. Мягкова, Н.В. Матюшина, Т.Н. Некрасова, Р.Ю. Смыслов, В.Д. Паутов, А.Р. Тамеев, А.В. Ванников, В.В. Кудрявцев. *Опт. и спектр.*, **4** (2013) (в печати).
- [5] S.O. Norris, J.K. Stille. *Macromolecules*, **9** (3), 496 (1976).
- [6] А.В. Сидорович, В.М. Светличный, И.В. Калинина, Т.И. Жукова, Л.Ф. Сергеева, В.В. Кудрявцев, И.В. Гофман. *Высокомолекул. соединения*, **Б 35** (9), 1538 (1993).
- [7] 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).
- [8] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин. *Сенсибилизированный фотоэффект* (М., Наука, 1980).
- [9] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *Опт. и спектр.*, **64**, 1047 (1988).
- [10] P.R. Bevington. *Data reduction and Error Analysis For the Physical Sciences* (McGraw Hill, N.Y., 1969).
- [11] S.A. Jenekhe, L. Liangde, M.A. Maksukul. *Macromolecules*, **34**, 7315 (2001).
- [12] Дж. Барлтроп, Дж. Койл. *Возбужденные состояния в органической химии*. [Пер. с англ.] (М., Мир, 1978).
- [13] Дж. Гиллет. *Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах*. [Пер. с англ.] (М., Мир, 1988).

Редактор Т.А. Полянская

Copolymers of carbazole and indolocarbazole containing phenylquilines — new materials for electroluminescence devices

E.L. Aleksandrova*, V.M. Svetlichnyi, T.N. Nekrasova, R.Yu. Smyslov, L.A. Myagkova, N.V. Matyushina, A.R. Tameev⁺, V.D. Pautov, V.V. Kydryavtsev

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

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

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

Abstract Photo- and electrical properties of copolymers based on 2,6-polyphenyl-quinolines containing quinoline cycles separated by a bridging oxygen or phenylamino group, and an aromatic radical containing octyl- or dodecylcarbazole or dioctylindolo[3,2-b]carbazole (IC) fragments were studied. It is shown that the introduction fragments of carbazole and indolo[3,2-b]carbazole into the aromatic radical of polymer, which emitting in the visible range, achieves the intensity of a white luminescence, exceeding this for the copolymers in photoinert matrix light source of homopolymers that, along with a fairly high values of the mobility of the charge carriers at $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ makes these copolymers as perspective material for electroluminescence devices.