

# Фото- и электрофизические свойства полифенилхинолинов, содержащих фрагменты карбазола или индоло[3,2-b]карбазола — новых материалов для оптоэлектроники

© В.М. Светличный<sup>¶</sup>, Е.Л. Александрова\*, Л.А. Мягкова, Н.В. Матюшина, Т.Н. Некрасова, Р.Ю. Смыслов, А.Р. Тамеев<sup>+</sup>, С.Н. Степаненко, А.В. Ванников<sup>+</sup>, 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

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

(Получена 17 марта 2011 г. Принята к печати 28 марта 2011 г.)

Исследованы фото- и электрофизические свойства новых синтезированных 2,6-полифенилхинолинов, содержащих между хинолиновыми циклами кислородную или фениламинную мостиковую группу, а в качестве ариленового радикала — алкилированные производные карбазола или индоло[3,2-b]карбазола. Показано, что для новых полифенилхинолинов светочувствительность составляет  $10^4$ – $10^5$  см<sup>2</sup>/Дж, а квантовый выход фотогенерации свободных носителей заряда достигает 0.15. При этом значения фотофизических характеристик увеличиваются как при замене кислородной мостиковой группы на фениламинную, так и при переходе от карбазола к индолокарбазолу. Обнаружено, что пленка полифенилхинолина, содержащего в элементарном звене полимера кислородную мостиковую группу и алкилкарбазольный фрагмент, обладает „белой“ люминесценцией. В пленках всех изученных полимеров обнаружен как электронный, так и дырочный транспорт с подвижностью на уровне  $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/(В·с), причем, варьируя химической структурой мостиковой группы (кислородная или фениламинная) между фенилхинолиновыми циклами и выбирая в качестве ариленового радикала производные карбазола или индоло[3,2-b]карбазола, можно управлять величиной и типом проводимости.

## 1. Введение

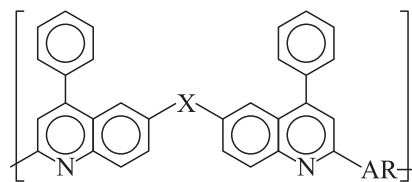
Мультифункциональные амбиполярные материалы (т.е. способные к биполярному транспорту заряда), обладающие высоким квантовым выходом люминесценции, представляют большой интерес для создания органических светоизлучающих диодов [1–3]. Для таких диодов многообещающим классом мультифункциональных материалов являются полимеры, мономерное звено которых представляет собой донорно-акцепторный (ДА) комплекс. В таких молекулах одна структурная часть способствует инжекции и транспорту дырок, а другая — инжекции и транспорту электронов. Одними из таких полимеров с ДА свойствами являются полифенилхинолины, имеющие в составе повторяющегося звена донорный гетероциклический азотсодержащий фрагмент и акцепторный ариленовый радикал. Создание различных комбинаций донорных и акцепторных структур во внутримолекулярном комплексе с переносом заряда (ВКПЗ), или в ДА комплексе, полифенилхинолинового звена позволяет расширить набор систем, обладающих „белой“ люминесценцией во всем видимом спектральном диапазоне, что представляется необходимым при разработке светоизлучающих приборов следующего поколения. Синтез полифенилхинолинов, имеющих азотсодержащие гетероциклические заместители с хорошей транспортной способностью дырок, подобных индолокарбазолу [4–7], может расширить не только класс

полимеров для светоизлучающих диодов, но и ряд материалов — полупроводников *p*-типа — для органических полевых транзисторов и фотовольтаических ячеек (photovoltaic cells).

Цель данной работы заключалась в изучении фото- и электрофизических свойств новых синтезированных 2,6-полифенилхинолинов, содержащих между хинолиновыми циклами кислородную или фениламинную мостиковую группу, а в качестве ариленового радикала — алкилированные производные карбазола или индоло[3,2-b]карбазола.

## 2. Объекты и методики исследования

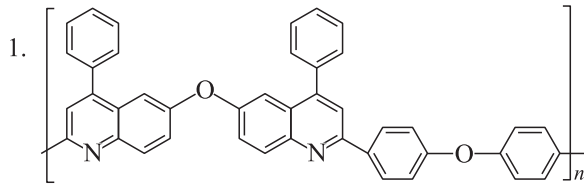
Исследования выполнены для полифенилхинолинов (ПФХ) общей формулы:



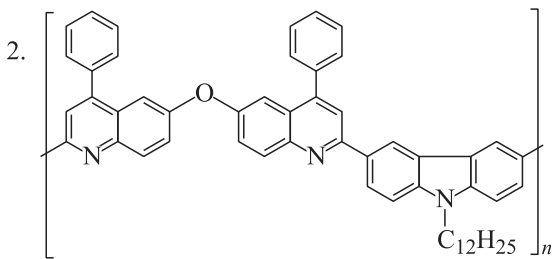
содержащих между хинолиновыми циклами мостиковую группу (X) — кислородную (–O–) или фениламинную (>N-Ph) и в ароматическом радикале (AR) фрагменты: дифенилоксида (ДФО), октил- ( $K_{alkyl8}$ ) или додецилкарбазола ( $K_{alkyl12}$ ) и диоктил-индоло[3,2-b]карбазола (ИК).

<sup>¶</sup> E-mail: valsvet@hq.macro.ru

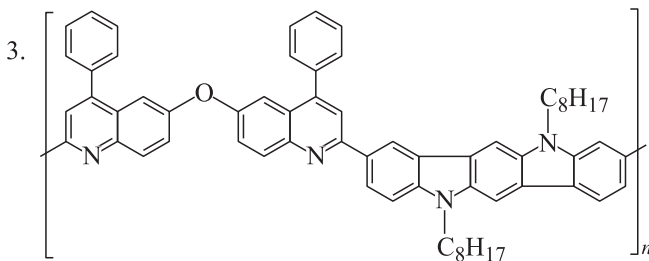
Синтез ПФХ проводили по реакции Фридлендера [8] — путем взаимодействия предварительно синтезированных ди-орто-аминокетонов, различающихся строением мостиковых групп — кислородной и фениламинной [9], и диацетильных производных соответствующих алкилкарбазолов и индоло[3,2-*b*] карбазола [10]. Строение синтезированных мономеров и полимеров было охарактеризовано методом ядерного магнитного резонанса [10]. Формулы полифенилхинолинов и их обозначения представлены далее:



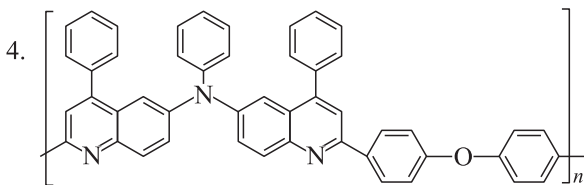
**ПФХ-1**



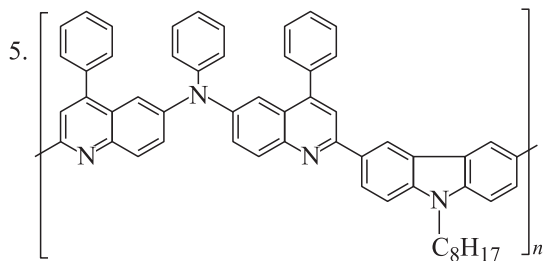
**ПФХ-2**



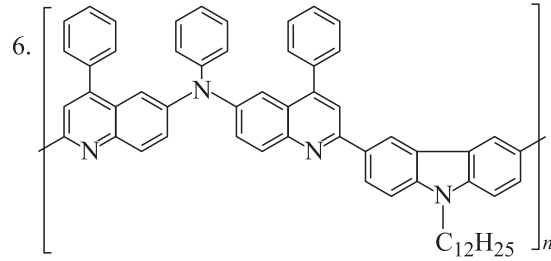
**ПФХ-3**



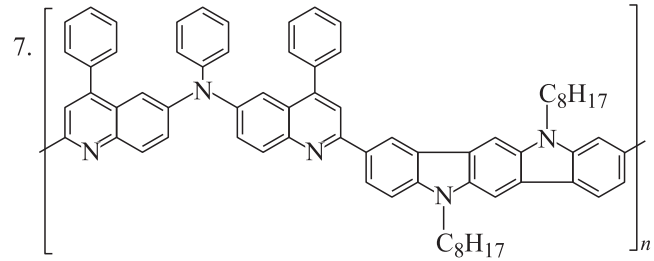
**ПФХ-4**



**ПФХ-5**



**ПФХ-6**



**ПФХ-7**

Для исследования светочувствительности синтезированных полимеров (соединения 1–7) были приготовлены тонкие покрытия образцов ПФХ-1–ПФХ-7 методом центрифугирования из растворов ПФХ в хлороформе на проводящую подложку (сплав  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ , смешанный оксид индия и олова — ИТО). Покрытия сушили при  $70^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, их толщина составляла 1–3 мкм.

Электронные спектры поглощения растворов ПФХ в хлороформе концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-5}$  в кюветах толщиной 1 см и изготовленных пленочных покрытий записывали на спектрофотометре СФ-2000 („ЛОМО“).

Светочувствительность  $S_{0,1}$  и квантовый выход фотогенерации носителей заряда  $\eta$  измеряли в электрофотографическом режиме по методике [11,12] в области спектра 400–700 нм при напряженности электрического поля  $E$  от  $0.2E_0$  до  $E_0$ , где  $E_0$  — предельная напряженность электрического поля для данного материала, в условиях полного собирания фотогенерированных носителей заряда [12]. Используя модель Онзагера, по полевым зависимостям  $\eta(E)$ , согласно методике [13], определяли квантовые выходы образования связанных пар  $\eta_0$  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  $\eta$  и  $\eta_0$ , а также радиусов термализации  $r_T$  составляет 10% [13].

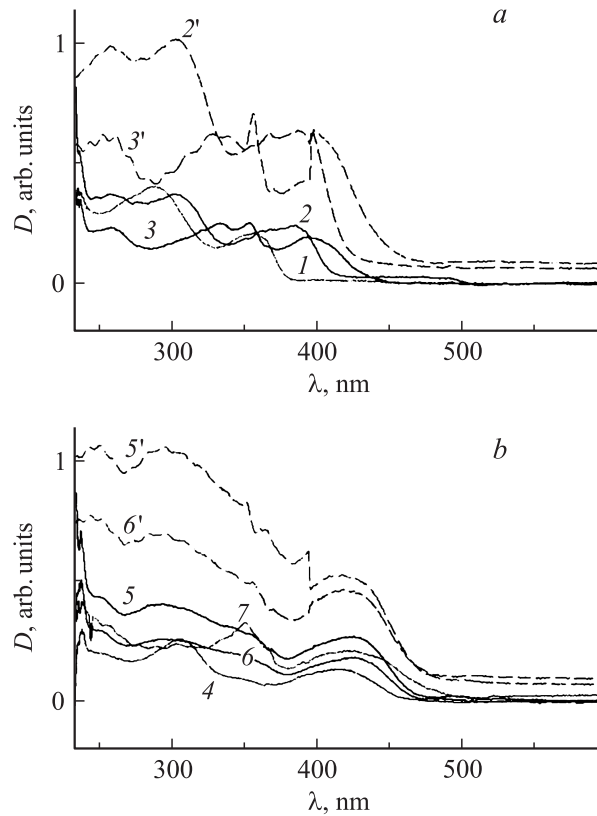
Спектры люминесценции растворов и пленок ПФХ получены на люминесцентном спектрометре LS-100 фирмы РТИ® (Канада) при температуре  $25^\circ\text{C}$  в интервале длин волн 380–700 нм. Обратная величина линейной дисперсии дифракционных решеток прибора — 4 нм/мм. Спектральная ширина щелей на выходе монохроматора возбуждения — 4 или 6 нм, на входе монохроматора флуоресценции — 4 нм. Люминесценцию растворов и пленок возбуждали светом длиной волны 365 нм для

полимеров, содержащих мостиковые группы ( $-O-$ ), а для полимеров с группами ( $>N-Ph$ ) — 425 нм, что соответствует краю полос поглощения для первой группы — 380 нм и для второй — 440 нм. Значения интенсивности люминесценции, полученные в разных режимах, приведены к одному эталону.

Измерение дрейфовой подвижности носителей заряда  $\mu$ , характеризующей транспортные свойства пленок полимера, выполнено с помощью времяпролетного (ВП) метода [13] в диодных структурах при комнатной температуре. Для фотоинжекции носителей заряда служил тонкий генерационный слой (ГС) селена толщиной не более  $1/10$  толщины полимерной пленки, расположенной между прозрачным электродом ПТО на стеклянной подложке и органическим слоем. Слой аморфного селена и второй алюминиевый электрод наносили методом термического распыления вещества в вакууме на установке ВУП-4 при давлении  $10^{-4}$  Па. Пленки полимеров наносили из растворов в тетрахлорэтаноле 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  $RL$  с осциллографом (Tektronix TDS3032B/ADA400). Под действием импульса света (длительность на полувысоте 20 нс) от ксеноновой лампы (Xenon 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 носителей заряда  $t_T$ . Дрейфовую подвижность рассчитывали по формуле  $\mu = d/(Et_T)$ , где  $E$  — напряженность поля в образце.

### 3. Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения синтезированных ПФХ с кислородной и фениламинной мостиковой группой между хинолиновыми циклами приведены на рис. 1, *a* и *b* соответственно. Из спектров растворов полимеров видно, что введение фрагментов  $K_{alkyl12}$  и ИК вместо ДФО в ароматический радикал (AR) полифенилхинолина с кислородным мостиком (рис. 1, *a*) приводит к смещению длинноволнового края полосы поглощения в красную область спектра от 380 нм — для AR = ДФО (ПФХ-1, рис. 1, *a* кривая 1) до 405 нм — для AR =  $K_{alkyl12}$  (ПФХ-2, кривая 2) и 420 нм — для AR = ИК (ПФХ-3, кривая 3). В случае фениламинного мостика введение фрагментов  $K_{alkyl8}$  или  $K_{alkyl12}$  в AR-радикал ПФХ



**Рис. 1.** Спектры поглощения растворов (1–7) и пленок (2', 3', 5', 6') полифенилхинолинов с кислородной (*a*) и фениламинной (*b*) мостиковыми группами и различными ариленовыми фрагментами: 1, 4 — ИК (ПФХ-3 и ПФХ-7); 2, 2', 5, 5' —  $K_{alkyl12}$  (ПФХ-2 и ПФХ-6); 3, 3', 6, 6' — ДФО (ПФХ-1 и ПФХ-4).

приводит к появлению у полимеров ПФХ-5 и ПФХ-6 (рис. 1, *b*, кривые 5 и 6) полосы 270–380 нм в длинноволновой части собственного поглощения, а введение фрагмента ИК — к появлению полосы 350 нм (рис. 1, *b*, кривая 7) для ПФХ-7. При этом длинноволновый край поглощения (440 нм), характерный для ПФХ с фениламинным мостиком, остается практически неизменным. Из сопоставления спектров для ПФХ-3 (рис. 1, *a*, кривая 3), ПФХ-7 (рис. 1, *b*, кривая 7), содержащих фрагмент ИК, видно, что полоса 350 нм, характерная для ИК [9], сохраняется и для полимера. При переходе от растворов (рис. 1, *a* и *b*, кривые 2, 3 и 5, 6) к пленочным покрытиям (кривые 2', 3' и 5', 6') спектры поглощения рассмотренных полимеров остаются практически неизменными и их вид совпадает.

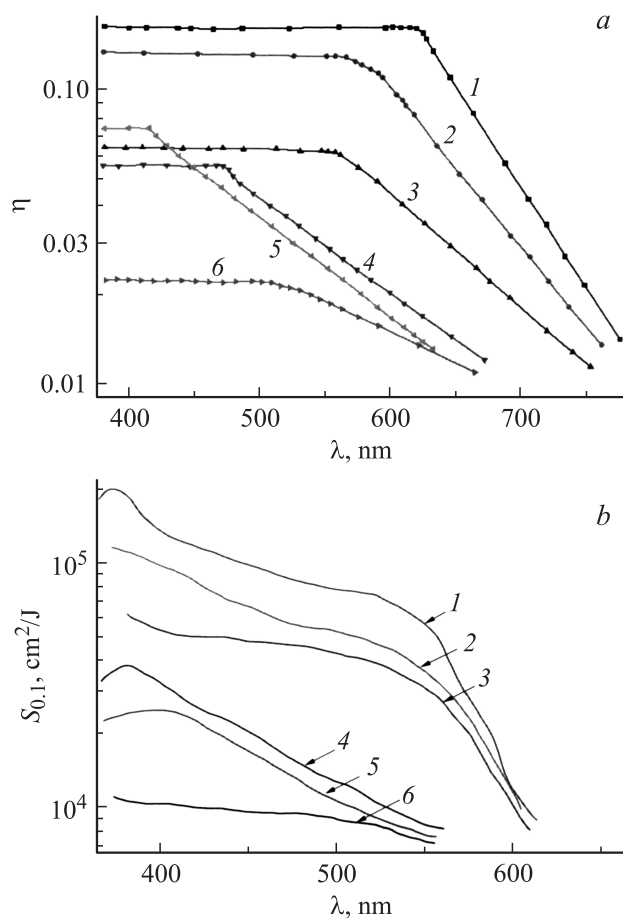
На рис. 2 представлены спектры: *a* — квантового выхода  $\eta$  и *b* — светочувствительности  $S_{0,1}$  пленок синтезированных полихинолинов, а в табл. 1 приведены значения их интегральной светочувствительности  $S'_{0,1}$  и параметров процесса фотогенерации (при длине волны, соответствующей краю полосы собственного поглощения полимера): квантовый выход фотогенерации носителей заряда  $\eta$ , квантовый выход образования свободных носителей заряда  $\eta_0$ , радиусы термализации  $r_T$ .

**Таблица 1.** Значения интегральной светочувствительности  $S'_{0,1}$  и параметры процесса фотогенерации (при длине волны, соответствующей краю полосы поглощения полимера): квантовый выход фотогенерации носителей заряда  $\eta$ , квантовый выход образования свободных носителей заряда  $\eta_0$  и радиусы термализации  $r_T$

Полимер ПФХ	Мостиковая (-X-)	Ароматическая группа (AR)	$\lambda_{max}$ , нм		$S'_{0,1}$ , (лк · с) <sup>-1</sup>	$\eta$	$r_T$ , нм	$\eta_0$
			УФ область	видимая область				
ПФХ-1	-O-	ДФО	360	-	$1.1 \cdot 10^{-4}$	0.02	1.9	0.04
ПФХ-2	-O	K <sub>alkyl 12</sub>	360	-	$4.8 \cdot 10^{-4}$	0.06	2.2	0.12
ПФХ-3	-O-	ИК	360, 380	-	$7.5 \cdot 10^{-4}$	0.085	2.4	0.17
ПФХ-4	> N-Ph	ДФО	-	440	$5.2 \cdot 10^{-4}$	0.07	2.2	0.14
ПФХ-5	> N-Ph	K <sub>alkyl 8</sub>	-	440	$8.9 \cdot 10^{-4}$	0.12	2.6	0.21
ПФХ-6	> N-Ph	K <sub>alkyl 12</sub>	-	440	$9.3 \cdot 10^{-4}$	0.125	2.6	0.22
ПФХ-7	> N-Ph	ИК	380	440	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.15	2.8	0.31

Из рис. 2, *a, b* (кривые 3, 6 относительно кривых 2, 5 и кривые 2, 5 относительно 1, 4) и данных таблицы видно, что для ПФХ и с кислородной (ПФХ-1, ПФХ-2 и ПФХ-3), и фениламинной мостиковой группой между хи-

нолиновыми циклами (ПФХ-4, ПФХ-5 и ПФХ-6, ПФХ-7) значения для  $S'_{0,1}$ ,  $\eta$  и  $\eta_0$  увеличиваются в 2–5 раз при введении в ароматический радикал (AR) фрагментов ДФО (дифенилоксида), К (карбазола), ИК (индолокарбазола) соответственно. Для полифенилхинолинов, имеющих одинаковый фрагмент ДФО, К или ИК в ароматическом радикале AR, замена кислородной мостиковой группы на фениламинную между хинолиновыми циклами приводит к увеличению до 2–3 раз значений  $\eta$  и  $\eta_0$  (рис. 2, *a*, кривые 4–6 относительно кривых 1–3) и до 5 раз интегральной светочувствительности  $S'_{0,1}$  (табл. 1) — образцы 4–7 (полимеры ПФХ-4, ПФХ-5 и ПФХ-6, ПФХ-7) по сравнению с 1–3 (полимеры ПФХ-1, ПФХ-2 и ПФХ-3). Величина спектральной светочувствительности  $S_{0,1}$  возрастает на порядок (рис. 2, *b*, кривые 4–6 относительно кривых 1–3), а спектральная область чувствительности расширяется с 400–450 до 550–580 нм (рис. 2, *b*, кривые 1–3 относительно кривых 4–6). При замене в ПФХ кислородной мостиковой группы на фениламинную происходит расширение спектральной области чувствительности, наблюдаемое как для  $S_{0,1}(\lambda)$ , так и для  $\eta(\lambda)$ . Увеличение длины алкильной цепи с 8 атомов углерода до 12 при переходе от октил- к додецилкарбазолу практически не изменяет величины  $S_{0,1}$  и  $\eta$  рассматриваемых карбазолсодержащих ПФХ (табл. 1, ПФХ-5 и ПФХ-6).

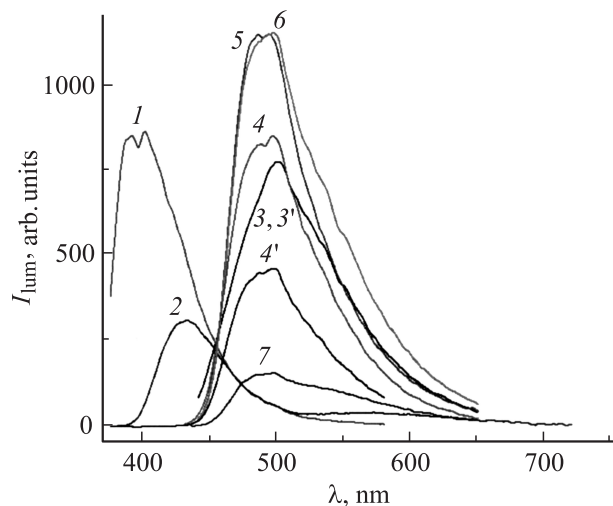


**Рис. 2.** Спектры квантового выхода фотогенерации носителей заряда (*a*) и светочувствительности (*b*) пленочных покрытий полифенилхинолинов с ФА (1–3) или кислородной (4–6) мостиковыми группами и различными Ag-группировками: 1, 4 — ИК (ПФХ-7 и ПФХ-3); 2, 5 — K<sub>alkyl 12</sub> (ПФХ-6 и ПФХ-2); 3, 6 — ДФО (ПФХ-4 и ПФХ-1).

Все синтезированные полифенилхинолины ПФХ-1–ПФХ-7 в растворе (хлороформ) в зависимости от природы мостиковой группы между фенилхинолиновыми группировками (кислородная или фениламинная) и структуры ароматического фрагмента (ДФО, К, ИК) интенсивно люминесцируют в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Полимер ПФХ-1, содержащий в структуре элементарного звена дифенилоксидный фрагмент и имеющий наименьшие значения светочувствительных параметров (величин  $S_{0,1}$  и квантового выхода  $\eta$ ), интенсивно люминесцирует в растворе ( $\lambda_{ex} = 365$  нм) в синей области спектра (рис. 3, кривая 1) с максимумом полосы люминесценции при  $\lambda_{max} = 400$  нм (двойной максимум).

Замена дифенилоксидного фрагмента в элементарном звене ПФХ-1 на додецилкарбазольный (образец ПФХ-2)





**Рис. 3.** Спектры люминесценции (при различных длинах волн возбуждения  $\lambda_{\text{ex}}$ ) растворов ПФХ (в хлороформе): содержащих кислородный (1–3, 3') и фениламинный (4, 4'–7) мостики: 1 — ПФХ-1 ( $\lambda_{\text{ex}} = 365$  нм); 2 — ПФХ-2 ( $\lambda_{\text{ex}} = 365$  нм); 3 и 3' — ПФХ-3 ( $\lambda_{\text{ex}} = 425$  и 365 нм); 4, 4' — ПФХ-4 ( $\lambda_{\text{ex}} = 425$  и 365 нм); 5 — ПФХ-5 ( $\lambda_{\text{ex}} = 425$  нм); 6 — ПФХ-6 ( $\lambda_{\text{ex}} = 425$  нм); 7 — ПФХ-7 ( $\lambda_{\text{ex}} = 425$  нм).

приводит к существенному изменению спектра люминесценции. Появляется слабая длинноволновая полоса люминесценции с  $\lambda_{\text{max}} = 570$  нм ( $I_{\text{lum}} = 43$  отн.ед.), а коротковолновая полоса для ПФХ-1 сдвинута в сторону больших длин волн на  $\sim 30$  нм,  $\lambda_{\text{max}} = 430$  нм (рис. 3, кривая 2). При этом интенсивность люминесценции в этой полосе уменьшилась более чем в 2 раза по сравнению с ПФХ-1. Изменение структуры ПФХ с введением индоло[3,2-*b*]карбазольного фрагмента (ПФХ-3) также существенно меняет спектр люминесценции: как при возбуждении 365 нм, так и 425 нм наблюдается только одна интенсивная полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 500$  нм (рис. 3, кривые 3 и 3'). Можно допустить, что такой характер изменения спектров люминесценции связан с сильными внутримолекулярными взаимодействиями между фрагментами цепи по механизму комплекса с переносом заряда (КПЗ), которые могут приводить к тушению люминесценции в коротковолновой области и образованию димеров и комплексов в возбужденном состоянии (эксимеров и эксиплексов), люминесцирующих в длинноволновой области.

При замене кислородной мостиковой группы на фениламинную между фенилхинолиновыми циклами для полимера ПФХ-4, содержащего ДФО-фрагмент, наблюдается интенсивная люминесценция в видимой области спектра  $\lambda_{\text{max}} = 495$  нм при возбуждении как  $\lambda_{\text{ex}} = 365$  нм (рис. 3, кривая 4'), так и  $\lambda_{\text{ex}} = 425$  нм (рис. 3, кривая 4), причем при возбуждении светом длиной волны 425 нм интенсивность в  $\sim 2$  раза выше. Наблюдаемое для ПФХ-4 смещение люминесценции в длинноволновую область по сравнению с полосой полимера ПФХ-1, имеющего кислородную мостиковую группу (рис. 3,

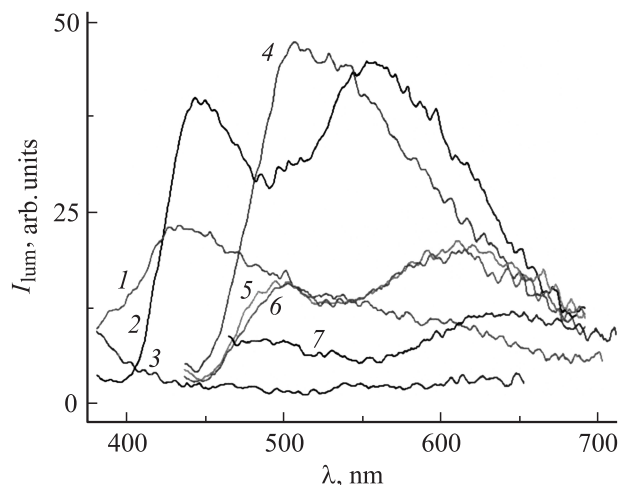
ср. кривую 1 с кривой 4'), вероятно, обусловлено образованием внутримолекулярного комплекса с переносом заряда (ВКПЗ) между атомом азота и ароматическим ядром, чего не происходит в случае полимеров только с кислородными атомами в мостике и арильном фрагменте.

При замене звена ДФО на звено карбазола с алкильными заместителями —  $C_8$  или  $C_{12}$  (ПФХ-5 и ПФХ-6) положение максимума полосы люминесценции практически не меняется (рис. 3, кривые 5 и 6), но ее интенсивность увеличивается в  $\sim 1.5$  раза и появляется плечо с максимумом при 550 нм. Сравнение спектров люминесценции для полимеров ПФХ-5 и ПФХ-6, имеющих фениламинную мостиковую группу и карбазольный фрагмент, с ПФХ-2, содержащим кислородную мостиковую группу и карбазольный фрагмент, показывает, что для первых нет полосы при 550 нм (только плечо), характерной для карбазола, в то время как для ПФХ-2 она наблюдается, но слабо выражена (рис. 3, кривая 2). Это, вероятно, свидетельствует о взаимодействии би-хинолинового фрагмента, содержащего фениламинную мостиковую группу, с карбазольным фрагментом.

Следует отметить, что увеличение длины алкильного заместителя при переходе от ПФХ-5 к ПФХ-6 не влияет как на  $\lambda_{\text{max}}$  и интенсивность полосы люминесценции, так и на величины  $S_{0,1}$  и  $\eta$  — параметры конкурирующего с люминесценцией процесса фотогенерации носителей заряда, но вызывает уширение полосы люминесценции в области 525–600 нм. Этот эффект может быть вызван влиянием протяженных заместителей  $C_{12}$ , которое, по-видимому, приводит к увеличению доли низкоэнергетических эксимеров и эксиплексов, образующихся в возбужденном состоянии между звеньями карбазола и фенилхинолина, вследствие, с одной стороны, стерических препятствий, уменьшающих перекрывание ароматических ядер, а с другой — уменьшением концентрации тушения, поскольку алкильные фрагменты являются инертными для процессов переноса энергии, уменьшая тем самым концентрацию центров безызлучательной диссипации энергии.

Спектры люминесценции пленок как самонесущих, так и покрытий на подложке приведены на рис. 4. Для образцов ПФХ-1 и ПФХ-2 максимум полосы люминесценции смещается на 20–40 нм в длинноволновую область, а ее интенсивность уменьшается почти на порядок. Наблюдаемые эффекты связаны с усилением как внутри-, так и межмолекулярных взаимодействий, что приводит к концентрационному тушению люминесценции и увеличению вероятности формирования межмолекулярных эксимеров с малым квантовым выходом.

Пленка, приготовленная из образца ПФХ-3, практически не люминесцирует (рис. 4, кривая 3). Наблюдаемое снижение интенсивности люминесценции пленки ПФХ-3, содержащей ИК фрагмент, коррелирует с довольно высокими значениями  $S_{0,1}$  и  $\eta$  конкурирующего с люминесценцией процесса фотогенерации носителей заряда, т.е. в ряду ДФО–К–ИК уменьшение интенсивности люминесценции происходит одновременно с ростом



**Рис. 4.** Спектры люминесценции (при  $\lambda_{ex} = 365$  нм): 1–3 — самонесущих пленок полифенилхинолинов (ПФХ-1–ПФХ-3) с кислородной мостиковой группой, а также 4–7 — покрытий ПФХ-4–ПФХ-7 с фениламинной мостиковой группой.

величин параметров процесса фотогенерации свободных носителей заряда. Таким образом, полученные закономерности свидетельствуют не только о наличии внутри- и межмолекулярных взаимодействий, но и о донорно-акцепторном (ДА) взаимодействии между фрагментами мономерного звена ПФХ.

Для образцов ПФХ-4–ПФХ-7, содержащих фениламинную мостиковую группу, были получены спектры люминесценции (рис. 4) покрытий на стекле при возбуждении — 425 нм. Вид спектров (рис. 4, кривые 4–7) коррелирует с соответствующими спектрами кислородсодержащих ПФХ (рис. 4, кривые 1–3). Для ДФО-содержащего полимера (кривая 4) наблюдается полоса с максимумом 500–530 нм, для карбазольного — 500 и 600–620 нм (кривые 5 и 6), для ИК-содержащего — 480–500, 520 и 630 нм (кривая 7), и также наблюдается снижение интенсивности люминесценции при переходе от ДФО к карбазолу и ИК. Сравнение спектров люминесценции ПФХ, содержащих фениламинную мостиковую группу (например, спектр ПФХ-4, — рис. 4, кривая 4), со спектрами аналогичных ПФХ с кислородной мостиковой группой (например, спектр ПФХ-1, — рис. 4, кривая 1) показывает, что замена кислородной мостиковой группы на фениламинную приводит к сдвигу максимума полосы люминесценции на 50 нм в длинноволновую область спектра от 430–450 нм к 500 нм. Подобный сдвиг можно объяснить образованием внутримолекулярного комплекса с переносом заряда. Замена дифенилоксидного фрагмента на карбазольный (переход от ПФХ-4 к ПФХ-5 и ПФХ-6) приводит к уменьшению интенсивности полосы люминесценции с максимумом 500 нм и к увеличению вклада длинноволновой полосы с максимумом при 600 нм (рис. 4, кривые 5 и 6 относительно кривой 4). Это может быть связано с возможным образованием эксимеров и(или) эксиплексов с участием карбазольных фрагментов. Для всех ПФХ,

содержащих звенья карбазола (ПФХ-2, ПФХ-5, ПФХ-6), в спектрах присутствуют две полосы с максимумами в диапазоне 450–500 нм и 560–610 нм почти одинаковой интенсивности. Растворимая фракция образца ПФХ-7 с индолокарбазольными фрагментами и фениламинными мостиковыми группами обладает заметной люминесценцией по сравнению с образцом ПФХ-3, который полностью растворим. Спектры люминесценции растворимой в хлороформе фракции образца ПФХ-7, содержащего индолокарбазольные фрагменты, показывают увеличение вклада длинноволновой составляющей с максимумом при 650 нм (рис. 4, кривая 7), что согласуется с результатом для образца ПФХ-3 (кривая 3, рис. 4) и указывает в пользу образования комплексов с переносом заряда в этих системах. Для образца ПФХ-7 длинноволновый максимум находится при наибольшей для всех систем длине волны, более 620 нм.

Полученные результаты показывают, что во всех случаях усиление внутри- и межмакромолекулярных взаимодействий при переходе от раствора к пленкам (покрытиям) сопровождается образованием низкоэнергетических эксимеров или комплексов с переносом заряда, приводящим к уменьшению интенсивности люминесценции и сдвигу ее полосы в длинноволновую область спектра. Таким образом, природа заместителей или мостиковой группировки влияет на внутри- и межмолекулярные взаимодействия в полимере и его люминесцентные характеристики.

Зарядо-транспортные свойства синтезированных ПФХ изучены на примере трех полифенилхинолинов. В пленках кислородсодержащего ПФХ-3 и ФА-содержащих ПФХ-5 и ПФХ-6 обнаружен как электронный, так и дырочный транспорт. Электроноакцепторные свойства фенилхинолиновых групп благоприятствуют транспорту электронов. В свою очередь карбазольные и фениламинные фрагменты с электронодонорными свойствами обеспечивают транспорт дырок. В табл. 2 приведены значения дрейфовой подвижности носителей заряда в пленках полимеров ПФХ-3, ПФХ-5 и ПФХ-6, измеренные при одинаковых условиях.

В пленках полимеров ПФХ-5 и ПФХ-6, содержащих карбазольный фрагмент и фениламинную мостиковую группу, подвижности носителей заряда близки по значению, при этом подвижность электронов выше, чем подвижность дырок, примерно в 3 раза. Вероятно, это связано с разной морфологией полимеров в пленках, обусловленной различной длиной алкильных заместителей. В кислородсодержащем полимере ПФХ-3, в отличие

**Таблица 2.** Дрейфовая подвижность носителей заряда в пленках полифенилхинолинов (ПФХ) при напряженности поля  $7 \cdot 10^4$  В/см. Толщина пленок 2.5–2.7 мкм

Носители заряда	Дрейфовая подвижность, $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$		
	ПФХ-3	ПФХ-5	ПФХ-6
Дырки	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$9.4 \cdot 10^{-7}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$
Электроны	$6.0 \cdot 10^{-7}$	$3.4 \cdot 10^{-6}$	$5.1 \cdot 10^{-6}$

от полимеров ПФХ-5 и ПФХ-6, более подвижны дырки, что, очевидно, обусловлено лучшими транспортными свойствами ИК, имеющего наименьшее значение энергии потенциала ионизации молекулы по сравнению с К.

Таким образом, варьирование химической природы мостиковой группы (кислородной и фениламинной) между фенилхинолиновыми циклами, а также ариленового фрагмента позволило управлять величиной и типом проводимости и получить новые полимеры как с электронной, так и с дырочной проводимостью.

## 4. Заключение

Исследованы фото- и электрофизические свойства новых синтезированных полифенилхинолинов, содержащих фрагменты ДФО–К–ИК и кислородную или фениламинную мостиковую группу между фенилхинолиновыми циклами.

Показано, что значения светочувствительных характеристик синтезированных полимеров ( $S_{0.1}$ ,  $\eta$ ,  $\eta_0$ ,  $r_T$ ) увеличиваются в ряду ПФХ, содержащих фрагменты ДФО–К–ИК. При этом замена кислородной мостиковой группы на фениламинную также приводит к увеличению значений фотофизических параметров.

Показано, что химическая природа мостиковой группы и введение сложных электроннодонорных фрагментов влияют на внутри- и межмолекулярные взаимодействия в полимере и на его люминесцентные характеристики. В частности, пленка полифенилхинолина, содержащего в элементарном звене полимера кислородную мостиковую группу и алкилкарбазольный фрагмент, обладает „белой“ люминесценцией.

При введении в полимерную цепь полифенилхинолинов К- и ИК-фрагментов обнаружен как электронный, так и дырочный транспорт, причем дрейфовая подвижность носителей заряда увеличивается по мере увеличения длины алкильного заместителя для карбазолсодержащего полифенилхинолина и при переходе от ПФХ, содержащего фрагмент К, к ПФХ с ИК-фрагментом.

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

## Список литературы

- [1] S.A. Jenekhe, L. Liangde, M.A. Maksudul. *Macromolecules*, **34**, 7315 (2001).
- [2] A.P. Kulkarni, X. Kong, S.A. Jenekhe. *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1057 (2006).
- [3] S.J. Lee, J.S. Pak, K.-J. Yoon, Y.-I. Kim, S.-H. Jin, S.K. Kang, Y.-S. Gal, S. Kang, J.Y. Lee, J.-W. Kang, S.-H. Lee, H.-D. Park, J.-J. Kim. *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 3922 (2008).
- [4] P.-L.T. Boudreault, S. Wakim, N. Bliou, M. Simard, C. Tessier, Y. Tao, M. Leclerc. *J. Amer. Chem. Soc.*, **129**, 9125 (2007).
- [5] N. Blouin, A.I. Machaud, S. Wakim, P.T. Boudreault, M. Leclerc, B. Vercelli, S. Zecchin, G. Zotti. *Macromolecular Chem. Phys.*, **207**, 166 (2006).
- [6] M. Belletete, N. Blouin, P.T. Boudreault, M. Leclerc, G. Durocher. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 13 696 (2006).
- [7] В.М. Светличный, Е.Л. Александрова, Л.А. Мягкова, Н.В. Матюшина, Т.Н. Некрасова, А.Р. Тамеев, С.Н. Степаненко, А.В. Ванников, В.В. Кудрявцев. *ФТП*, **44** (12), 1629 (2010).
- [8] А.В. Сидорович, В.М. Светличный, И.В. Калинина, Т.И. Жукова, Л.Ф. Сергеева, В.В. Кудрявцев, И.В. Гофман. *Высокомолекуляр. соединения*, **Б35** (9), 1538 (1993).
- [9] 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).
- [10] В.М. Светличный, Л.А. Мягкова, Н.В. Матюшина, Е.Л. Александрова, Т.Н. Некрасова, Р.В. Смыслов, А.Р. Тамеев. *Высокомолекуляр. соединения* (2011) (в печати).
- [11] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин. *Сенсибилизированный фотоэффект* (М., Наука, 1980).
- [12] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *Опт. и спектр.*, **64**, 1047 (1988).
- [13] L. Onsager. *Phys. Rev. Lett.*, **19**, 554 (1934).

Редактор Т.А. Полянская

## Photophysical and electrical properties polyphenylquinolines containing fragments of carbazole or indolo[3,2-b]carbazole — new materials for optoelectronics

V.M. Svetlichnyi, E.L. Aleksandrova\*, L.A. Myagkova, N.V. Matyushina, T.N. Nekrasova, R.Yu. Smyslov, A.R. Tameev<sup>+</sup>, S.N. Stepanenko<sup>+</sup>, A.V. Vannikov<sup>+</sup>, V.V. Kudryavtsev

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

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

<sup>+</sup> Frumkin Institute of Physical Chemistry  
and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

**Abstract** Photo- and electro-physical properties of newly synthesized 2,6-polyphenylquinolines (PPQ), containing between the quinoline oxygen cycles or phenylamino bridging group, and as arylene radical-alkylated derivatives of carbazole and indolo[3,2-b]carbazole have been investigated. It is shown that for the new PPQ photosensitivity is  $10^4$ – $10^5$  cm<sup>2</sup>/J, and the quantum yield of photogeneration of free charge carriers reaches 0.15. The values of the photophysical characteristics increase at the replacement of the oxygen bridging group on the phenylamino and with the transition from carbazole to indolokarbazole. It was found that the film of polyphenylquinoline, containing bridging oxygen group and alkylcarbazole fragment at repeat unit of polymer, has „white“ luminescence. In films of all studied polymers were detected as an electron and hole transport with the carrier drift mobility of the order of  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/(V·s). The quantity and type of conductivity can be controlled by varying of bridging group (oxygen and phenylamino) between phenylquinoline cycles or by choice of arylene radical.