

## Карбазолсодержащие полифенилхинолины как основа оптоэлектронных материалов с белой люминесценцией

© В.М. Светличный<sup>¶</sup>, Е.Л. Александрова\*, Т.Н. Некрасова, Р.Ю. Смыслов, 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

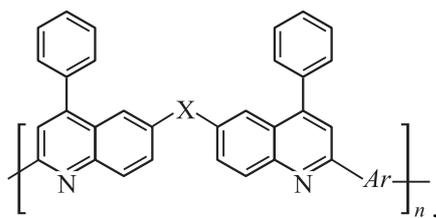
(Получена 18 августа 2011 г. Принята к печати 12 сентября 2011 г.)

Изучены фотофизические свойства поли-2,2'-(1-додецилкарбазол-4,7-ил)-6,6'-(окси)-бис(4-фенилхинолина) в растворе, пленке и в матрице полиметилметакрилата, а также поли-N-винилкарбазола. Значительный положительный сольватохромизм в спектрах фотолюминесценции по сравнению с сольватохромизмом в спектрах поглощения указывает на возрастание дипольного момента донорно-акцепторного комплекса в возбужденном состоянии. Проведенные расчеты показали, что дипольные моменты комплекса в основном и возбужденном состояниях различаются более, чем на порядок. При переходе к пленкам фотолюминесценция наблюдается во всем видимом диапазоне спектра (белая люминесценция). Интенсивность белой люминесценции возрастает на порядок при диспергировании полимера в матрице полиметилметакрилата. Определены значения интегральной светочувствительности и параметры процесса фотогенерации: квантовый выход фотогенерации носителей заряда, квантовый выход образования свободных носителей заряда и радиусы термализации.

### 1. Введение

Одним из перспективных классов органических материалов для создания фотовольтаических и молекулярных оптоэлектронных устройств являются полимеры, содержащие в мономерном звене донорные и акцепторные группы, образующие донорно-акцепторные (Д-А) комплексы. Люминесценция от таких Д-А молекул может быть результатом взаимодействия близко расположенных донорных и акцепторных фрагментов с образованием внутримолекулярного комплекса с переносом заряда (ВКПЗ), переноса энергии электронного возбуждения (ЭЭВ), образования внутри- и межмолекулярных эксимеров и эксиплексов, поэтому соответствующим подбором Д-А пар можно контролировать спектральный состав испускаемого света [1].

Ранее нами были исследованы оптические и электрические свойства новых мультифункциональных амбиполярных материалов (т.е. способных к биполярному транспорту заряда) — 2,6-полифенилхинолинов (ПФХ) общей формулы



где мостиковой группой (-X-) был кислородный (-О-) или фениламинный (-ФА-) фрагмент, а ариленовой группой (-Ar-) — дифенилоксид (-ДФО-), производные кар-

базола с алкильными боковыми цепями разной длины (-K<sub>8,12</sub>-), а также индокарбазол (-ИК-) [2].

В этих полимерах мономерное звено представляет собой донорно-акцепторный (Д-А) комплекс, одна структурная часть которого способствует инжекции и транспорту дырок, а другая — инжекции и транспорту электронов [3]. Для таких полимеров, во-первых, было показано, что их оптические и электрофизические свойства определяются структурой как мостикового фрагмента -X-, входящего в состав акцепторного хинолинового цикла, так и донорного ариленового -Ar- фрагмента. Во-вторых, если оба фрагмента (-X- и -Ar-) в основной цепи имеют окси-группу (-О-, -ДФО-), тогда максимум люминесценции наблюдается при 400 нм. Однако введение донора, имеющего азотную группу, в одно из этих положений (-X- и -Ar-) приводит к длинноволновому сдвигу люминесценции в область 460–560 нм (-ФА-, -K-, -ИК-). В третьих, карбазолсодержащий ПФХ с кислородной мостиковой группой между хинолиновыми циклами ПФХ(K<sub>12</sub>-О) в пленках обладает люминесценцией, близкой к „белой“. Все перечисленные особенности ПФХ, несомненно, могут иметь важное значение для создания высокоэффективных электролюминесцирующих материалов тонкослойной технологии органических светоизлучающих диодов путем как варьирования их структуры, так и смешивания полимеров различного состава, а также их диспергирования в различных матрицах (фотоинертных и фотоактивных).

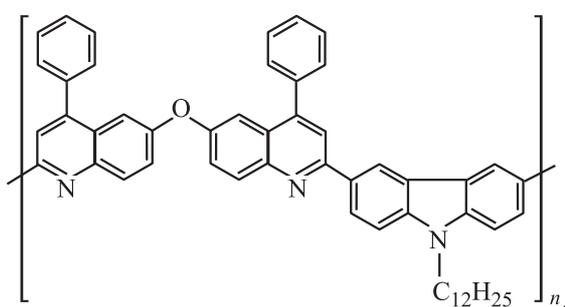
В данной работе исследована фотолюминесценция наиболее перспективного для оптоэлектроники ПФХ с карбазольным фрагментом и кислородной развязкой между группами фенилхинолина в растворителях различной полярности и в твердом состоянии в виде тонких пленок и „твердых растворов“ с целью выявления

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

факторов, способствующих высокоэффективной люминесценции в широком спектральном диапазоне, близком к ахроматическому белому свечению, имеющему координаты цвета  $X, Y$  (0.333; 0.333) по шкале Международной комиссии по освещению (МКО 1931 г.). Также измерена светочувствительность для полученных композиций ПФХ в матрицах.

## 2. Объекты и методики исследования

Для фотофизических и люминесцентных исследований выбран синтезированный ранее [4] полифенилхинолин следующей формулы:



ПФХ( $K_{12}$ -O)

Синтез данного полимера проводили по реакции Фридлендера [5] путем взаимодействия предварительно синтезированных ди-орто-аминокетона, имеющего в качестве мостиковой группы кислород, и диацетильного производного додецилкарбазола. Строение синтезированного мономера и полимера на его основе охарактеризовано методом ЯМР спектроскопии [6].

Исследования светочувствительности синтезированного ПФХ( $K_{12}$ -O) выполнены на тонких покрытиях, полученных нанесением в центробежном поле растворов в хлороформе на ИТО (плоскую, прозрачную, проводящую подложку оксида  $In_2O_3$ , легированного  $SnO_2$  на стекле). Покрытия сушили при  $70^\circ C$  в течение 1 ч, их толщина составляла 1–3 мкм.

Электронные спектры поглощения растворов ПФХ( $K_{12}$ -O) концентрации  $c_{пол.} = (1.3–2.5) \cdot 10^{-5}$  М в кварцевых 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 метоике [7,8] в области спектра 400–700 нм при напряженности электрического поля  $0.2E_0 < E < E_0$ , где  $E_0$  — предельная для данного материала напряженность электрического поля, в условиях полного собирания фотогенерированных носителей [8]. Используя модель Онзагера, по полевым зависимостям  $\eta(E)$ , согласно методике [8,9], 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% [8].

Спектры люминесценции растворов и пленок ПФХ, а также ПФХ в матрице ПММА или ПВКз измерены на люминесцентном спектрофотометре LS-100 фирмы РТИ® (Канада) в интервале длин волн 380–700 нм. Спектральная ширина щелей на выходе монохроматора возбуждения 4 или 5 нм, на входе монохроматора флуоресценции 4 нм. Длины волн возбуждения 365 и 425 нм. Длительность люминесценции  $\tau_\phi$  определяли в импульсном режиме при возбуждении 358 нм по спаду ее интенсивности при 420 и 550 нм. Значения  $\tau_\phi$  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 рассчитываемым контролировали по статистическому параметру — приведенному  $\chi^2$  [11]. Разрешенные во времени спектры снимали с задержкой 0, 5, 10, 15 и 20 нс после максимума импульса возбуждения длиной волны 358 нм.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Фотофизические свойства в растворе

Спектры поглощения и фотолюминесценции ПФХ( $K_{12}$ -O) в растворителях различной полярности

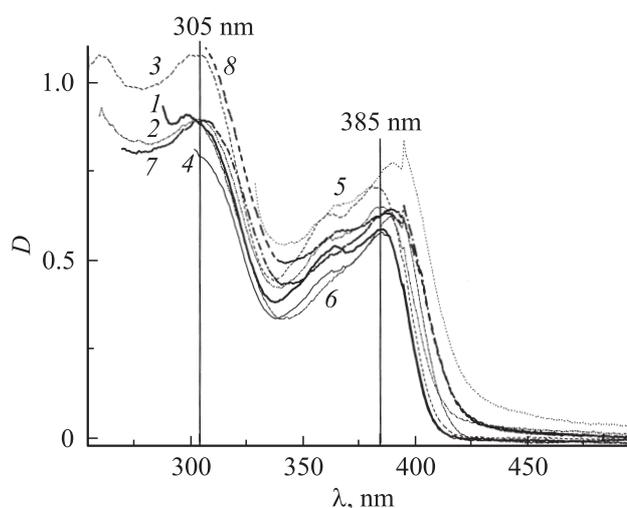
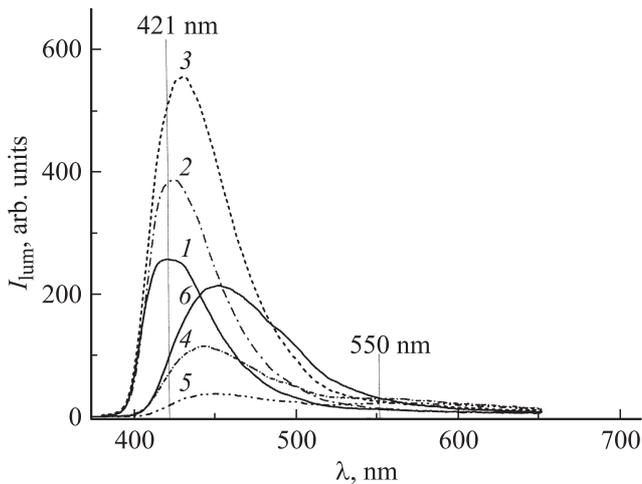


Рис. 1. Спектры поглощения ПФХ( $K_{12}$ -O) в растворителях различной полярности: толуоле (1), диоксане (2), хлороформе (3), тетрагидрофуране (4), ацетоне (5), N-метилпирролидоне (6), диметилформамиде (7), ацетонитриле (8).  $c_{пол.} = (1.3–2.5) \cdot 10^{-5}$  М.



**Рис. 2.** Спектры люминесценции ПФХ(K<sub>12</sub>-O) ( $2 \cdot 10^{-5}$  М) в растворителях различной полярности: толуоле (1), диоксане (2), хлороформе (3), ацетоне (4), ацетонитриле (5), диметилформамиде (6).  $c_{\text{пол.}} = 2 \cdot 10^{-5}$  М. Длина волны возбуждения 365 нм.

приведены на рис. 1 и 2. В УФ-спектрах (рис. 1) высокоэнергетический пик (4.08 эВ, 305 нм) имеет более высокий молярный коэффициент экстинкции по сравнению с низкоэнергетическим (3.23 эВ, 385 нм). Высокоэнергетическая полоса 305 нм связана с  $\pi^*-\pi$  переходами в Д-А комплексе, большей частью локализованными на акцепторном ФХ фрагменте [12]. Поскольку в области 350–390 нм отсутствует поглощение индивидуальных фрагментов как ВКз, так и ФХ, это означает, что появление полосы с двумя максимумами 360 и 385 нм связано с образованием внутриионизованной биполярной структуры — внутримолекулярным переносом заряда  ${}^1\text{CT}-S_0$  [1,13]. Максимум поглощения  $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$  в низкоэнергетической полосе (табл. 1) слаб, но коррелирует с параметром, характеризующим полярность растворителя:

$$f(\epsilon, n) = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) - 1/2([n^2 - 1]/[2n^2 + 1]),$$

где  $\epsilon$  — величина диэлектрической константы проницаемости растворителя и  $n$  — коэффициент преломления растворителя [13–15]. Когда полярность растворителя  $f(\epsilon, n)$  возрастает от неполярного толуола через умеренно полярный хлороформ к полярным ДМФА и ацетонитрилу, максимум  $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$  низкоэнергетической полосы поглощения испытывает незначительное „красное“, т.е. длинноволновое смещение. Положительный сольватохромизм, другими словами, батохромный сдвиг полосы поглощения, с возрастанием параметра  $f(\epsilon, n)$  также указывает на состояние с переносом заряда [1,14].

Олигомеры, моделирующие элементарный повторяющийся фрагмент полимера ФХ-ВКз-ФХ, имеют сходный спектр поглощения в растворе [1]. Следует отметить, что в спектрах поглощения сополимеров, не содер-

жащих развязки между элементарным повторяющимся фрагментом ФХ-ВКз-ФХ, полосы поглощения сдвинуты в длинноволновую область ( $\lambda_{\text{max}} = 474$  нм), что, по мнению авторов [1], связано с определяющей ролью процессов переноса заряда в сопряженных системах. При больших концентрациях ПФХ(K<sub>12</sub>-O) в растворе ( $c_{\text{пол.}} \approx 10^{-4}$  М) появляется слабая полоса поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 474$  нм, которая, обладая небольшим коэффициентом экстинкции  $\epsilon \approx 2300$ , по-видимому, обусловлена поглощением Д-А ассоциатов (внутри- или межмолекулярных).

В отличие от спектров поглощения, которые слабо зависят от природы растворителя, в спектрах люминесценции (рис. 2) с увеличением полярности растворителя максимум полосы испускания  $\lambda_{\text{max}}$  сдвигается в длинноволновую область (табл. 1) от 420 нм в толуоле (рис. 2, кривая 1) до 452 нм в ДМФА (рис. 2, кривая 6), обуславливая положительный сольватохромизм.

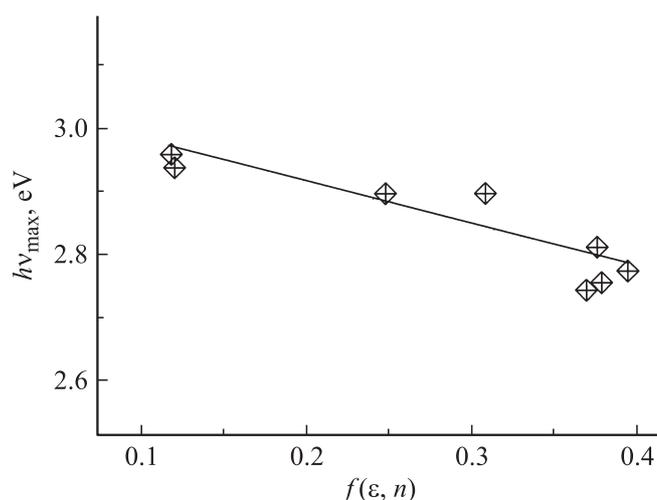
Гораздо больший сольватохромный сдвиг в спектрах фотолюминесценции, чем в спектрах поглощения, указывает на то, что возбужденное состояние по сравнению с основным характеризуется большим дипольным моментом, обусловленным более сильным (эффективным) внутримолекулярным переносом заряда [13]. Дипольный момент Д-А молекул зависит от степени разделения зарядов (их делокализации) и расстояния, вдоль которого происходит перенос заряда.

Нижнюю оценку величины дипольного момента комплекса в возбужденном состоянии  $\mu_e$  можно дать исходя из параметров фотогенерации: по квантовому выходу образования связанных пар, не превосходящему степень переноса заряда между Д и А фрагментами мономерного звена после поглощения кванта света, и радиусу этих пар, равному радиусу термализации, т.е.  $\mu_e = \delta \cdot r$ , где  $\delta < \eta_0$  и  $r = r_T$  [9]. При  $\eta_0 = 0.12$  и  $r_T = 2.2$  нм величина дипольного момента комплекса в возбужденном состоянии превышает  $\mu_e = 6.6D$ .

Дипольные моменты повторяющейся элементарной единицы, включающей фенилхинолиновый и карбазоль-

**Таблица 1.** Фотофизические свойства ПФХ(K<sub>12</sub>-O) ( $c_{\text{пол.}} = (1.3-2.5) \cdot 10^{-5}$  М) в растворителях разной полярности ( $\epsilon$  — молярный коэффициент экстинкции)

Растворитель	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ , нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ , нм	$I_{\text{lum}}$	$\epsilon$ , $10^4 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$
Толуол	386	421	250	2.27
Диоксан	386	424	114	4.52
Хлороформ	384	430	552	4.07
Тетрагидрофуран	386	430	486	4.44
Ацетон	391	443	114	3.78
N-метилпирролидон	391	454	464	3.22
Диметилформамид	390	452	213	3.97
Ацетонитрил	387	449	37	3.09



**Рис. 3.** Зависимость положения (эВ) максимума интенсивности в полосе люминесценции ВКПЗ от параметра, характеризующего полярность растворителя  $f(\epsilon, n)$  (см. определение в тексте), в координатах Липперта–Матаги.

ный фрагменты, в возбужденном состоянии были оценены, используя сольватохромизм в фотолюминесценции:

$$\tilde{\nu}_{\text{flu}} = \tilde{\nu}_{\text{flu}}^0 - (1/4\pi\epsilon_0hc)(2/a_0^3)\mu_e(\mu_e - \mu_g)f(\epsilon, n),$$

где  $\tilde{\nu}_{\text{flu}}$  — волновое число максимума интенсивности испускания в полосе переноса заряда ( $\text{см}^{-1}$ );  $\tilde{\nu}_{\text{flu}}^0$  — волновое число максимума интенсивности испускания в полосе переноса заряда ( $\text{см}^{-1}$ ), экстраполируемое к газовой фазе;  $a_0$  — радиус полости Онзагера (нм), окружающей молекулу, вводимый при рассмотрении внутреннего поля в диэлектрической среде и обычно приравниваемый линейному размеру молекулы;  $\mu_g, \mu_e$  — дипольные моменты основного и возбужденного состояний (Дебай) соответственно [14,15]. Для оценки величины  $\tilde{\nu}_{\text{flu}}^0$  был построен график Липперта–Матаги (рис. 3) [13]. Экстраполяция к оси ординат дает значение 3.05 эВ ( $24\,500\text{ см}^{-1}$ ). Величину дипольного момента для основного состояния оценили исходя из трансконфигурации фенилхинолин-карбазольной группировки, принимая в расчет обоснование [13]. Учитывая дипольные моменты структурных блоков: карбазольный фрагмент ( $\sim 2D$ ), фенилхинолиновый ( $2.57D$ ), получаем  $\mu_g = 0.57D$ . Радиус полости Онзагера для рассматриваемой Д–А группировки приняли равным  $\sim 6\text{ \AA}$ , оценивая из геометрии основного состояния. В результате дипольный момент в возбужденном состоянии, исходя из данных по сольватохромизму ПФХ, оказался равным  $\mu_e = 12.1D$ , что на порядок величины превышает дипольный момент основного состояния  $\mu_g$  и почти в 2 раза выше нижней оценки, полученной расчетом по параметрам процесса фотогенерации носителей заряда.

Несмотря на различие в значениях дипольного момента в возбужденном состоянии, полученных двумя

экспериментальными методами, можно говорить о существенно более выраженном состоянии переноса заряда в возбужденном состоянии у Д–А фрагмента ПФХ по сравнению с основным, что следует из превышающей в разы величины  $\mu_e$  по сравнению со значением  $\mu_g$ .

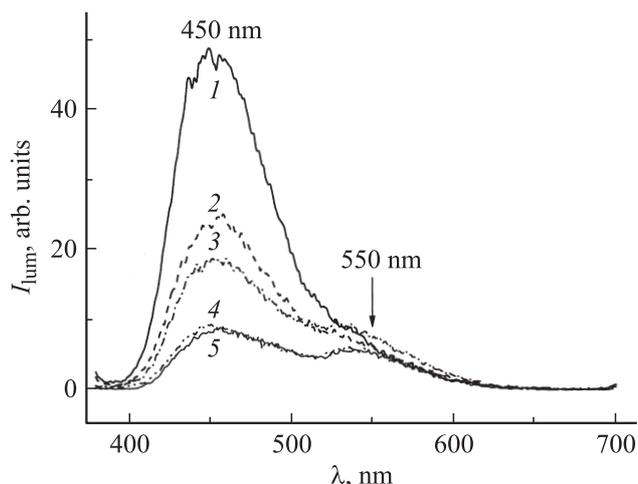
Изменение интенсивности люминесценции  $I_{\text{lum}}$  (табл. 1) не коррелирует с изменением полярности растворимости  $f(\epsilon, n)$  и, по всей вероятности, определяется термодинамическим качеством растворителя, которое определяет баланс взаимодействий полимер–полимер и полимер–растворитель. В термодинамически хороших растворителях (толуол, хлороформ, ДМФА, N-метилпирролидон), где предпочтительны взаимодействия полимер–растворитель и полимерный клубок находится в набухшем состоянии по сравнению с  $\Theta$ -точкой, мы наблюдаем высокие значения  $I_{\text{lum}}$ . При ухудшении термодинамического качества растворителя интенсивность уменьшается в 2–5-раз в результате концентрационного тушения, вызванного сжатием полимерного клубка (увеличение локальной плотности мономерных звеньев в полимерной цепи) и уменьшением расстояний между люминофорами.

В спектрах люминесценции растворов ПФХ наряду с интенсивной полосой (420–450 нм) наблюдается слабая длинноволновая полоса в области 550 нм, интенсивность которой практически не зависит от полярности растворителя, но ее максимум  $\lambda_{\text{max}}$  смещается на 4–5 нм в длинноволновую область при ухудшении термодинамического качества растворителя. По-видимому, эта полоса, проявляющаяся наиболее сильно при больших временах регистрации  $t$ , представляет собой люминесценцию, возникающую после первоначального возбуждения ароматического хромофора (Д–А комплекса) с последующей внутримолекулярной миграцией энергии синглета вдоль полимерной цепи до ловушки энергии, которая может быть либо  $[\text{Д}–\text{A} \dots \text{Д}–\text{A}]^*$  эксимером [1], либо  $[(\text{Д} \dots \text{A})^+ – \text{A}^-]^*$  экстерплексом, представляющим собой возбужденный тройной донорно-акцепторный комплекс [16].

Для выяснения природы этой люминесценции в макромолекулах ПФХ( $\text{K}_{12}\text{-O}$ ) мы измерили длительность люминесценции  $\tau_{\text{ф}}$  в полосах 420 и 550 нм. Кривые спада интенсивности свечения во всех растворителях и в обеих полосах хорошо описываются одноэкспоненциальной зависимостью. Значения  $\tau_{\text{ф}}$  приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Длительность люминесценции  $\tau_{\text{ф}}$  растворов ПФХ( $\text{K}_{12}\text{-O}$ ) в полосах 420 и 550 нм

Растворитель	Значения $\tau_{\text{ф}}$ , нс	
	420 нм	550 нм
Толуол	1.64	4.74
Хлороформ	1.72	3.2
Ацетонитрил	1.73	9.17



**Рис. 4.** Разрешенные во времени спектры люминесценции ПФХ( $K_{12}$ -O) ( $5 \cdot 10^{-4}$  М) в ацетонитриле. Длина волны возбуждения 358 нм. Время регистрации после максимума интенсивности вспышки, нс: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15, 5 — 20.

Времена  $\tau_{\text{ф}}$ , характеризующие длительность возбужденного состояния Д–А комплекса (полоса 420–450 нм), практически не зависят от природы растворителя. Иная ситуация наблюдается для полосы 550 нм. Значения  $\tau_{\text{ф}}$  в 3–5 раз превышают соответствующие значения времени в коротковолновой полосе. Наблюдаемое различие подтверждает предложенный выше эксимерный механизм появления полосы 550 нм — если эксимерное свечение появляется в результате миграции ЭЭВ до эксимерообразующего центра, то в этом случае (*эксимеры большого радиуса*) длительность люминесценции будет тем больше, чем больше расстояние, на которое мигрирует ЭЭВ до центра эксимерообразования — эксимерной ловушки [17]. Время жизни эксимеров, образованных люминофорами, которые непосредственно поглощают возбуждающий свет без миграции ЭЭВ, оказывается наименьшим (*эксимеры малого радиуса*).

Оценка времен жизни этих возбужденных состояний малого и большого радиуса исследуемой полимерной системы проведена методом кинетической флуоресцентной спектроскопии. Разрешенные во времени спектры люминесценции ПФХ( $K_{12}$ -O) в ацетонитриле — растворителе, обеспечивающем наибольшее (до 5 раз) различие времен жизни эксимеров малого и большого радиусов  $\tau_{\text{ф}}^{420}$  и  $\tau_{\text{ф}}^{550}$ , приведены на рис. 4. Анализ спектров люминесценции, измеренных через различное время регистрации после максимума импульса вспышки  $t$ , показал, что при увеличении времени  $t$  возрастает вклад полосы с максимумом интенсивности при 550 нм, которая соответствует эксимерам большого радиуса. Это свидетельствует о том, что в макромолекуле после поглощения света одновременно протекают 2 независимых процесса — „мономерное“ испускание

Д–А комплекса (ВКПЗ) с малым временем жизни  $\tau_{\text{ф}}^{420}$ , затрачиваемым на перенос энергии на меньшее расстояние, в области 420–460 нм, и эксимерное испускание с большим  $\tau_{\text{ф}}^{550}$  (полоса 540–560 нм). Обнаруженное явление аналогично наблюдаемому ранее для других карбазолсодержащих полимеров — поливинилкарбазола и полиэпоксипропилкарбазола [18,19], в которых формируются эксимеры как малого, так и большого радиусов.

### 3.2. Фотофизические и люминесцентные свойства пленок

Ранее было показано, что в спектрах люминесценции пленок карбазолсодержащих фенилхинолиновых систем имеется двойная полоса люминесценции с максимумами в области 445 и 550–600 [1,4]. Коротковолновая полоса люминесценции связана с внутримолекулярным переносом заряда во фрагменте ВКз–ФХ [1]. Появление более интенсивной по сравнению с растворами полосы люминесценции с максимумом 550 нм может быть связано с образованием эксимеров [1,18], экстерплексов [16] либо с миграцией ЭЭВ вдоль цепи до центра эксимерообразования [17]. Заготовками для экстерплексов и эксимерных ловушек могут быть ассоциаты, состоящие из элементарных фрагментов ВКз–ФХ [12], концентрация которых увеличивается в пленке благодаря высокой локальной концентрации звеньев и возрастанию заторможенности участков цепей в силу стерических ограничений. Следует также учитывать возможность безызлучательного переноса энергии по резонансному механизму между мономерным Д–А комплексом и ассоциатом. В пользу такого механизма может свидетельствовать тот факт, что спектр испускания ( $\lambda_{\text{max}} = 445$  нм) мономерного Д–А комплекса почти полностью перекрывается со спектром поглощения ассоциата ( $\lambda_{\text{max}} = 454$  нм). Однако вклад в люминесценцию от ассоциатов по такому механизму очень мал и составляет несколько процентов.

Для изучаемого полимера ПФХ( $K_{12}$ -O) при переходе от растворов к пленкам было обнаружено, что интенсивность коротковолновой полосы люминесценции уменьшается почти на порядок величины, а ее максимум смещается в длинноволновую область от 421 (толуол, табл. 1) до 445 нм (рис. 5, кривая 1). При этом появляется длинноволновая полоса с максимумом 553 нм равной интенсивности. По шкале МКО состав люминесценции становится близок к ахроматичному белому свечению (0.322, 0.355). Низкая интенсивность свечения этих пленок скорее связана с таким фотофизическим процессом, как концентрационное тушение в результате межмолекулярного переноса ЭЭВ от хромофоров одной цепи к другой. Уменьшение вклада концентрационного тушения в пленках может быть достигнуто при переходе к твердым растворам, в которых в качестве растворителя (матрицы) используется ПММА или ПВКз, поскольку молекулы инертной матрицы, разделяющие хромофоры различных цепей, препятствуют межмолекулярному переносу ЭЭВ. ПММА представляет собой фотоинертный

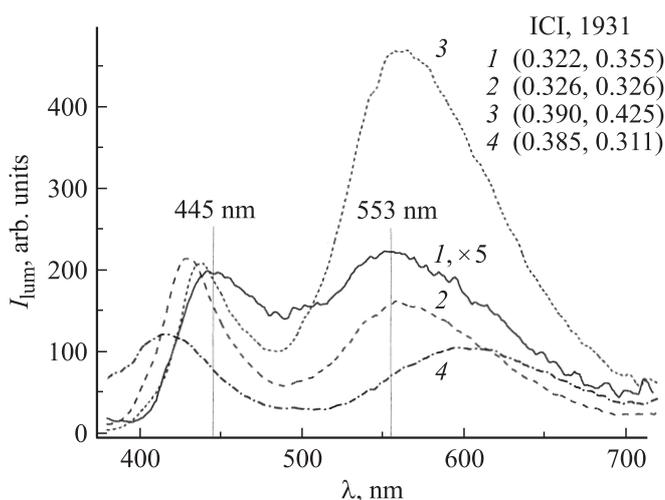
**Таблица 3.** Значения интегральной светочувствительности  $S_{0,1}$ , квантового выхода фотогенерации носителей заряда  $\eta$ , квантового выхода образования свободных носителей заряда  $\eta_0$  и радиусов термализации  $r_T$

Полимерная система	$c_{\text{ПФХ}}$ , масс%	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ , нм	$S_{0,1}$ , (лк · с) <sup>-1</sup>	$\eta$	$r_T$ , нм	$\eta_0$
Индивидуальное покрытие	100	533	$4.8 \cdot 10^{-4}$	0.06	2.2	0.12
Твердый раствор в ПВКз	15	554	$3.1 \cdot 10^{-4}$	0.04	2.5	0.08
То же	1.5	581	$\sim 2 \cdot 10^{-4}$	$\sim 0.03$	2.6	0.5
-//-	0.3	—	$< 10^{-4}$	$\sim 0.01$	—	—
Твердый раствор в ПММА	1.5	565	$\ll 10^{-4}$	$< 0.01$	—	—
То же	0.3	563	$\ll 10^{-4}$	$< 0.01$	—	—

Примечание.  $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$  — максимум длинноволновой полосы люминесценции для исследованных полимерных систем, содержащих ПФХ(K<sub>12</sub>-O). Толщина пленок 1 мкм.

растворитель с низкой диэлектрической проницаемостью и его роль сводится к „разбавлению“ люминесцирующих центров и ослаблению межмолекулярных взаимодействий. ПВКз является фотоактивным полимером, он обладает в пленках интенсивной эксимерной люминесценцией в области 350–420 нм [18–20] и обнаруживает дырочную проводимость [21], что обуславливает интерес к нему как технологичному материалу для создания тонкослойных электролюминесцирующих устройств.

На рис. 5 приведены спектры люминесценции ПФХ(K<sub>12</sub>-O) в виде индивидуального покрытия (1) и в матрицах ПММА (2, 3) и ПВКз (4). Видно, что величина  $I_{\text{lum}}$  ПФХ(K<sub>12</sub>-O) в матрице возрастает приблизительно в 5 раз при переходе от покрытия. При переходе от индивидуального покрытия к пленкам ПФХ(K<sub>12</sub>-O) в ПММА и ПВКз наблюдается коротковолновый сдвиг максимума в полосу 445 нм, в то время как в полосу 553 нм — сдвиг в противоположную сторону, причем



**Рис. 5.** Спектры люминесценции ПФХ(K<sub>12</sub>-O) в виде индивидуального покрытия (1), в матрице ПММА (2, 3), ПВКз (4) при концентрации ПФХ 100% (1), 0.16% (2), 1.6% (3, 4). Толщина пленок 70 мкм. Длина волны возбуждения 365 нм. На вставке приведены координаты цвета (X, Y) по шкале МКО 1931 г. (CIE, 1931).

для твердых растворов в матрице ПВКз длинноволновый сдвиг, равный  $\sim 0.15$  эВ, значительно (более 3 раз) больше, чем для матрицы ПММА ( $\sim 0.05$ ) (ср. табл. 3).

Обнаруженная зависимость положений максимумов обеих полос (445 и 553 нм) от природы матрицы может быть объяснена следующими причинами. Коротковолновый сдвиг, наблюдаемый при переходе от покрытия к твердому раствору в матрицах ПММА и ПВКз в полосу 420–450 нм, можно было бы связать с изменением диэлектрической проницаемости окружения (сольватохромизм). Однако в случае матрицы ПВКз этот сдвиг скорее связан с преобладанием взаимодействия полимер–матрица, которое приводит к разрушению ВКПЗ в цепях ПФХ(K<sub>12</sub>-O) и к появлению люминесценции в полосу 400–420 нм уже эксимеров карбазола.

Появление интенсивной длинноволновой полосы в спектрах люминесценции твердых растворов ПФХ вызвано по крайней мере двумя фотофизическими процессами: 1) увеличением расстояния, на которое происходит миграция ЭЭВ (см. выше), 2) уменьшением концентрационного тушения. Оба этих процесса связаны с увеличением расстояния между излучающими центрами. Этот вывод подтверждает сопоставление зависимостей от концентрации полимера в матрице энергии максимума длинноволновой полосы и параметров конкурирующего с люминесценцией процесса фотогенерации носителей заряда (табл. 3): квантового выхода фотогенерации носителей заряда  $\eta$  и квантового выхода образования свободных носителей заряда  $\eta_0$ , а также радиусов термализации  $r_T$  и величин светочувствительности для покрытия ПФХ(K<sub>12</sub>-O) и его твердого раствора в матрице ПВКз.

Из данных табл. 3. видно, что введение ПФХ в матрицу ПВКз приводит к снижению светочувствительных свойств, и при уменьшении концентрации ПФХ в матрице до 1.5% квантовый выход  $\eta$  становится сравнимым с величиной  $\eta$  для ПВК [8], а радиус термализации возрастает с 2.2 до 2.6 нм. Образцы полимера, диспергированного в ПММА, светочувствительностью практически не обладают. Положение максимума длинноволновой

полосы зависит от концентрации молекул полимера. Видно, что при уменьшении концентрации молекул ПФХ в матрице энергия длинноволновой полосы уменьшается с 2.24 эВ (553 нм) для покрытия до 2.067 эВ (600 нм) для твердого раствора концентрации 1.6 масс% (толщина пленки 70 мкм).

Поскольку эксимеры (экстерплексы), образованные с участием карбазольных колец ПФХ, люминесцируют при 570 нм [1,16,18], существенное изменение энергии длинноволновой полосы ПФХ в ПВКз матрице (ее максимум находится при 600 нм), очевидно, связано с взаимодействием ПФХ с карбазольными фрагментами, образующими комплексы, аналогичные комплексам ПВКз с тринитрофлуореноном, в пленках которых появлялась полоса 710 нм [18]. Таким образом, длинноволновой сдвиг до 600 нм для твердого раствора ПФХ в матрице ПВКз может быть обусловлен люминесценцией взаимодействующих с матрицей комплексов, которая по своему химическому строению близка элементарному звену ПФХ(К<sub>12</sub>-О) и поэтому является хорошим растворителем для этого полимера.

Обнаруженный длинноволновый сдвиг коррелирует и с наблюдаемым ранее для твердых растворов ПВКз в ПММА, в который была показана зависимость максимума полосы поглощения от концентрации излучающих центров в матрице ПММА: при увеличении расстояния между центрами с 1 до 3.5 нм энергия максимума люминесценции смещалась в длинноволновую область на 0.3 эВ [19].

Таким образом, при включении гибкой -О- развязки между элементарными повторяющимися фрагментами ФХ-ВКз-ФХ спектры поглощения и люминесценции полимера совпадают со спектрами олигомерных моделей в растворе, пленке и в матрице ПММА в отличие от результатов [1]. Гибкая кислородная развязка приводит к нарушению сопряжения в карбазолсодержащих ПФХ, что уменьшает эффективную миграцию ЭЭВ и сохраняет полосу люминесценции 454 нм. Это позволило получить систему с фотолюминесценцией, близкой к белой, с координатами цвета по шкале МКО 1931 г. (0.322, 0.355). Варьированием природы матрицы и концентрации полимера в ней можно достичь усиления интенсивности люминесценции почти на порядок и менять координаты цвета вплоть до белой (0.326, 0.326).

#### 4. Заключение

1. В спектрах люминесценции растворов карбазолсодержащего ПФХ обнаружен положительный сольватохромизм. Для индивидуальных покрытий показан заметный вклад длинноволновой полосы люминесценции в области 540–560 нм, что, вероятно, связано с формированием комплексов между Д-А участками в цепях ПФХ как в возбужденном, так и, возможно, в основном состояниях.

2. Проведенные расчеты показали, что дипольные моменты Д-А комплекса в основном и возбужденном состояниях различаются более чем на порядок.

3. При переходе к пленкам фотолюминесценция наблюдается во всем видимом интервале (белая люминесценция). Интенсивность белой люминесценции возрастает приблизительно на порядок при диспергировании полимера в матрице ПММА. Обнаружена интенсивная двойная полоса люминесценции карбазолсодержащего ПФХ в покрытиях и матрицах ПММА и ПВКз при 440 и 550 нм.

4. Полученные результаты показывают, что для карбазолсодержащего ПФХ возможно достижение излучения пленок полимеров во всем видимом диапазоне спектра, т.е. практически ахроматического с координатами цвета X, Y, равными (0.326, 0.326) по шкале МКО 1931 г.

5. Таким образом, варьирование природы матрицы и концентрации полимера в ней сказывается на люминесцентных характеристиках получаемой композиции, что важно для контроля фотофизических и люминесцентных свойств получаемых материалов.

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] 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).
- [3] C.J. Tonzola, M.M. Alam, V.A. Bean, S.A. Jenekhe. *Macromolecules*, **37**, 3554 (2004).
- [4] 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*, **46**, (2011).
- [5] 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).
- [6] L.A. Myagkova, V.M. Svetlichnyi, E.L. Aleksandrova, N.V. Matyushina, T.N. Nekrasova, R.Yu. Smyslov, E.N. Popova, I.V. Gofman, A.R. Tameev, V.V. Kudryavtsev. *Abstracts 7th Int. Symp. on Molecular Mobility and Order in Polymer Systems* (St. Petersburg, June 6–10, 2011) p. XXX.
- [7] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин. *Сенсибилизированный фотоэффект* (М., Наука, 1980).
- [8] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *Опт. и спектр.*, **64**, 1047 (1988).
- [9] Yu.A. Cherkasov, E.L. Aleksandrova. *Opt. Spectrosc.*, **84** (3), 396 (1998).
- [10] P.R. Bevington. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences* (Mc Graw-Hill, N. Y. 1969.)
- [11] A.J. Roberts, D. Philips. *J. Chem. Soc.: Faraday Trans.*, **77** (1), 2725 (1981).
- [12] A.S. Shetty, E.B. Liu, R.J. Lachicotte, S.A. Jenekhe. *Chem. Mater.*, **11**, 2292 (1999).

- [13] A.P. Kulkarni, P.T. Wu, T.W. Kwon, S.A. Jenekhe. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 19584 (2005).
- [14] А.Н. Теренин. *Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений* (Л., Наука, Ленингр. отд-ние, 1967) с. 162.
- [15] Z.R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig. *Chem. Rev.*, **103**, 3899 (2003).
- [16] С.Е. Hoyle, J.E. Guillet. *Macromolecules*, **12**, 956 (1979).
- [17] Дж. Гиллет. *Фотофизика и фотохимия полимеров: Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах*. (М., Мир, 1988) с. 181.
- [18] Ю.П. Пирятинский, Ю.В. Кирпач, Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. *ЖПС*, **53** (1), 41 (1990).
- [19] Е.Л. Александрова, Ю.П. Пирятинский, Ю.Н. Черкасов. *Опт. и спектр.*, **67** (2), 351 (1989).
- [20] G.E. Johnson. *J. Chem. Phys.*, **62** (12), 4697 (1975).
- [21] M. Pope, C.H. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* (N. Y., Oxford, 1999).

Редактор Л.В. Беляков

## Carbazole contained Polyphenylquinolines as the base for optoelectronic materials with a white luminescence

V.M. Svetlichnyi, E.L. Aleksandrova\*, T.N. Nekrasova, R.Yu. Smyslov, 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

**Abstract** The photophysical properties of poly-2,2'-(1-dodecyl carbazole-4,7-yl)-6,6'-(oxy) bis (4-phenylquinoline) in solution, in the film and in matrix of polymethylmethacrylate or poly-N-vinyl-carbazole were studied. Significant positive solvatochromism in the photoluminescence spectra in comparison with the solvatochromism in the absorption spectra indicates an increase of the dipole moment of the donor–acceptor complex in the excited state. Calculations showed that the dipole moments of the complex in the ground and excited state are varied more than an order of magnitude. In the films photoluminescence is observed in the visible range (the white luminescence). The intensity of the white luminescence increases by an order by dispersing the polymer in the matrix of PMMA. The values of the integral sensitivity and photogeneration process parameters: quantum yield of photogeneration of charge carriers, the quantum yield of free charge carriers and thermalization radius were defined.