ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 5, с. 645–652

ФИЗИКА И ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 547.759;547.883;544.169

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛО[3,2-*b*]КАРБАЗОЛА С ДЫРОЧНОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ В ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОДИОДАХ[1]

© 2023 г. А. С. Степарук[a,*], Н. А. Казин[a], С. Г. Толщина[a], Р. А. Иргашев[a,b], Е. Ф. Жилина[a], А. Е. Александров[c], Д. А. Лыпенко[c], И. Р. Саяров[d], А. Р. Тамеев[a,c], Г. Л. Русинов[a,b]

[a] *Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, 620137 Екатеринбург, Россия*

[b] *Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия*

[c] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071 Москва, Россия*

[d] *Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 115409 Москва, Россия*

**e-mail: assteparuk@ios.uran.ru*

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.
После доработки 11.11.2022 г.
Принята к публикации 21.11.2022 г.

В ранее синтезированных соединениях на основе индоло[3,2-*b*]карбазола исследованы фотофизические свойства, определены подвижность носителей заряда в режиме тока, ограниченного пространственным зарядом, уровни энергии высшей занятой и низшей свободной молекулярных орбиталей. Показана применимость производных индоло[3,2-*b*]карбазола в качестве дырочного транспортного слоя в органических светоизлучающих диодах.

Ключевые слова: индоло[3,2-*b*]карбазол, подвижность носителей заряда, органические светоизлучающие диоды

DOI: 10.31857/S0044453723050266, **EDN:** HMNABW

Донорная π-система индоло[3,2-*b*]карбазола в последние годы активно используется как строительный блок для новых органических соединений, синтез которых направлен на создание функциональных материалов для органической электроники. В настоящее время, значительное количество публикаций материаловедческой направленности в журналах, посвящены исследованию физико-химических свойств материалов на основе индоло[3,2-*b*]карбазола. Было показано применение производных индоло[3,2-*b*]карбазола в качестве фото- и электроактивных материалов различных электронных устройств [1–3].

В частности, системы на основе индоло[3,2-*b*]карбазола, содержащие различные (гетеро)ароматические заместители, были использованы в качестве транспортных и светоизлучающих слоев в органических светоизлучающих диодах (ОСИД) [4–7], органических полевых транзисторов [8–10], красителей для сенсибилизирующих солнечных батарей [11, 12]. Широкому использованию производных индоло[3,2-*b*]карбазола в ОСИД способствует высокая подвижность носителей заряда, а также расположение уровней высшей занятой и низшей свободной молекулярной орбитали за счет расширенной π-системы в некотором интервале, определяемом граничащими с ним слоями дырочного инжекционного слоя и/или эмиттера [13].

Проведенные нами ранее исследования фотофизических и зарядо-транспортных свойств производных индоло[3,2-*b*]карбазола показали перспективность работ по поиску новых функциональных материалов в данном классе соединений [14–16].

В данной работе для ранее синтезированных соединений на основе индоло[3,2-*b*]карбазола [17, 18], были изучены фотофизические свойства, подвижность носителей заряда, а также их применение в качестве дырочного транспортного слоя в органическом светоизлучающем диоде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры электронного поглощения растворов регистрировали на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2600 в стандартных кварцевых

[1] Материалы 10-й Международной конференции, посвященной памяти В.В. Воеводского, "Физика и химия элементарных химических процессов", Новосибирск, 5–9 сентября 2022 г.

кюветах с длиной оптического пути 1 см, в интервале 200–600 нм. Для тонких пленок в видимой области спектра использовали двухлучевой спектрофотометр Shimadzu UV-3101PC. Спектры фотолюминесценции регистрировали на спектрофлуориметре FS5 Edinburgh Instruments. Абсолютный квантовый выход измеряли с помощью интегрирующей сферы SC-30. Время жизни флуоресценции было измерено с помощью опции TCSPC спектрофлуориметра FS5 Edinburgh Instruments с использованием пикосекундных импульсных диодных лазеров EPL-375, EPL-450 с максимумом возбуждения 375 и 450 нм соответственно. Функция отклика прибора была зарегистрирована в описанных условиях с диффузором из SiO_2. Данные временного затухания были проанализированы с помощью программного пакета Fluoracle.

Определение энергии уровня высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) осуществляли методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, UK).

Рентгенограммы тонких пленок были получены на дифрактометре EMPYREAN (PANalytical B.V.) на воздухе при комнатной температуре (излучение CuK_α) в интервале углов $3° \le 2\Theta \le 15°$.

Подвижность носителей заряда была исследована в образцах диодной структуры без слоя изолятора в режиме тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ). Расчет подвижности производили по модели инжекционных токов, ограниченных пространственным зарядом, в случае транспорта заряда в условии моноэнергетических ловушек. В рамках модели, когда ловушки заполнены, вольт-амперная характеристика описывается “безловушечным” квадратичным законом:

$$J_{\text{ТОПЗ}} = \varepsilon\varepsilon_0\mu\frac{U^2}{d^3}, \qquad (1)$$

где μ – эффективная подвижность инжектированных носителей заряда, d – толщина исследуемого слоя, ε – диэлектрическая постоянная материала (принимали равную 3), ε_0 – электрическая постоянная.

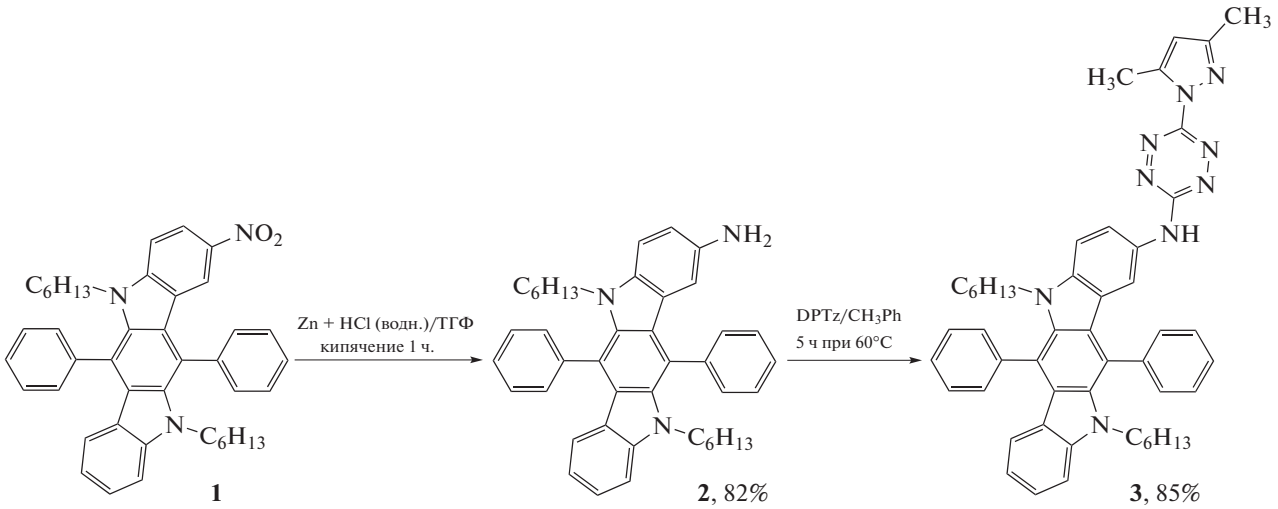
Спектры электролюминесценции изготовленных органических светоизлучающих диодов (ОСИД) регистрировали при помощи оптоволоконного спектрофлуориметра Avantes 2048. Вольт-амперные и яркостные характеристики ОСИД измеряли с использованием универсального источника/измерителя Keithley 2601 SourceMeter, пикоамперметра Keithley 6485 и люксметра-яркомера ТКА-04/3. Изготовление образцов ОСИД, а также измерения их спектральных и оптоэлектронных характеристик проводили при комнатной температуре в атмосфере аргона при содержании кислорода и воды не больше 10 ppm. Толщины слоев измеряли при помощи интерференционного микроскопа МИИ-4М.

При изготовлении образцов органических светоизлучающих диодов на тщательно очищенную в ультразвуковой ванне и обработанную кислородной плазмой стеклянную пластинку, покрытую слоем ITO (смешанный оксид индия-олова) был нанесен методом центрифугирования подложки с угловой скоростью 2000 об/мин дырочный инжекционный слой водный раствор PEDOT : PSS (поли(3,4-этилендиокситиофен) : полистиролсульфонат) с концентрацией 25 г/л. Дырочный транспортный слой на основе индивидуальных соединений **3** и **6**, а также полимера *p*-TPD (поли(*N,N'*-бис-4-бутилфенил-*N,N'*-бисфенил)бензидин), обладающего высокой дырочной подвижностью (как образец сравнения) был нанесен из хлорбензола с концентрацией 10 и 20 г/л соответственно, при угловой скорости 2000 об/мин сверху слоя PEDOT : PSS. После процесса сушки в течение 1 ч при температуре 80°C наносился светоизлучающий слой Super Yellow (SY, PDY-132, поли(*пара*-фениленвинилен), Merck), из растворителя, не разрушающего предыдущий слой - *п*-ксилола с концентрацией 4 г/л при угловой скорости 1500 об/мин. Затем производилась сушка в течение 2 ч при температуре 80°C. Заключительной стадией формирования ОСИД было нанесение слоя инжекции электронов LiF (фторид лития) и катода Al (алюминий) при помощи термического вакуумного испарения при остаточном давлении не выше 5×10^{-6} мбар в вакуумной установке MB Evap (CreaPhys, Германия), встроенной в систему перчаточных боксов (MBraun, Германия) с инертной атмосферой аргона. Установка оснащена системой контроля толщины и скорости наносимых слоев (максимальный вакуум ~2×10^{-6} мбар, разрешение по скорости напыления – 0.05 Å/с).

Образцы ОСИД представляли собой следующую структуру (в скобках указана толщина слоя): ITO/PEDOT: PSS(35 нм)/ДТС(25–30 нм)/SY(75–80 нм)/LiF(1 нм)/Al(80 нм).

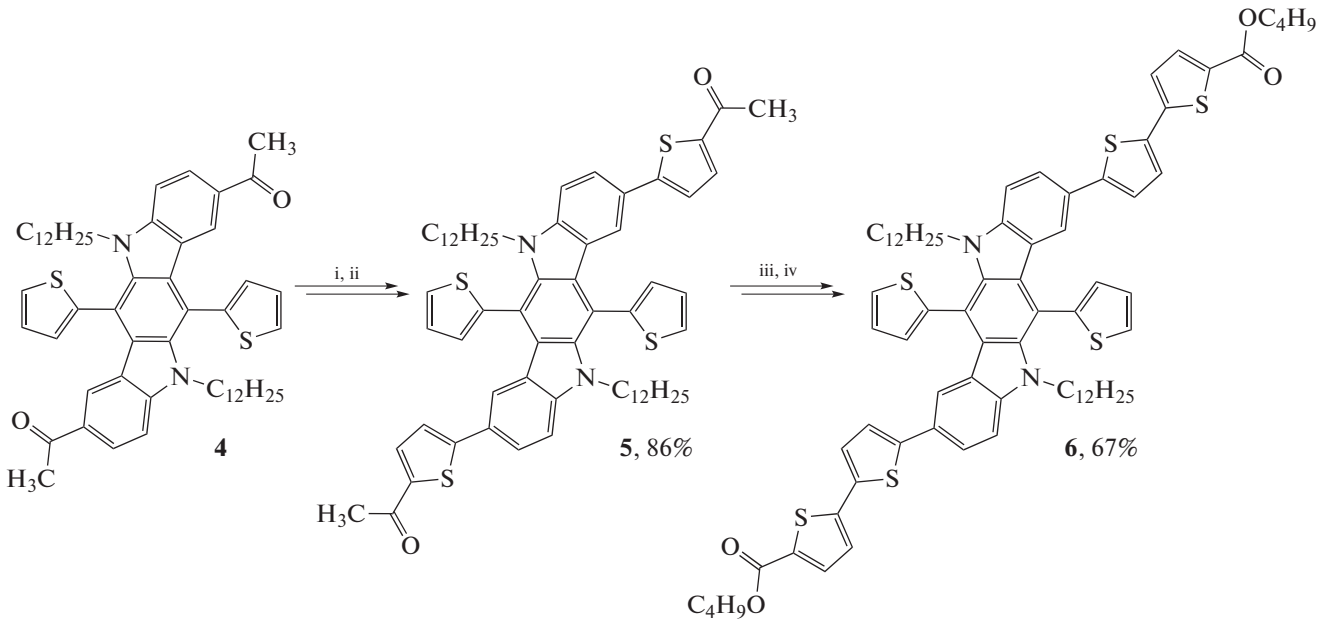
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

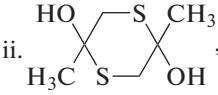
Изучаемые соединения были получены ранее [17, 18]. Синтез соединения **3** основан на реакции нуклеофильного замещения гетероциклических уходящих групп в 1,2,4,5-тетразиновом цикле под действием аминопроизводного индоло[3,2-*b*]карбазола [17].



DPTz = 3,6-ди(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин

Исходя из легкодоступного 2,8-диацетилзамещенного индоло[3,2-*b*]карбазола, с применением комбинаций реакций, а именно формилирования по Вильсмейеру–Хааку и реакции замыкания кольца по Фиссельману, которые успешно использовались для образования тиофеновых звеньев в архитектуре целевой структуры индоло[3,2-*b*]карбазола, было получено соединение **6** [18].



i. $POCl_3$ + ДМФА/CH_2Cl_2, кипячение, 1 ч ii. , Et_3N/ДМФА, 1 ч при 120°C

iii. $POCl_3$ + ДМФА/CH_2Cl_2, кипячение, 1 ч iv. $HSCH_2CO_2C_4H_9$, Et_3N/ДМФА, 1 ч при 120°C

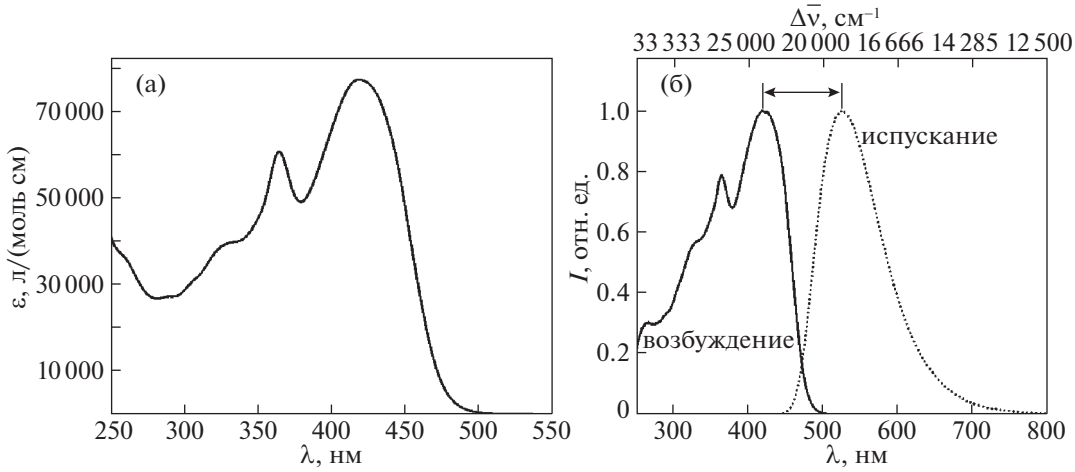


Рис. 1. Спектр поглощения (а), спектры возбуждения и испускания (б) раствора соединения **6** в $CHCl_3$.

Спектры поглощения, возбуждения и испускания соединения **6** в растворе $CHCl_3$, записанные при комнатной температуре, представлены на рис. 1а и 1б соответственно. Основное электронное поглощение происходит при 380–500 нм, что, скорее всего, может быть отнесено к внутримолекулярному πD–π*A-переносу электрона с донорного фрагмента индоло[3,2-*b*]карбазола на акцепторную часть [19]. А вторая полоса поглощения с максимумом 364 нм, мы полагаем относится к π–π*-переходам ароматических систем. Рассчитанные молярные коэффициенты экстинкции ε при 364 и 418 нм, приведены в табл. 1. Максимум испускания для соединения **6** находится при 525 нм. При этом соединение **3** не обладает флуоресценцией, что может быть связано с безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения с донорной части индоло[3,2-*b*]карбазола на акцепторную часть 1,2,4,5-тетразина.

Электронный спектр поглощения тонкой пленки представлен на рис. 2. На спектре наблюдается батохромный сдвиг максимума поглощения на 10 нм по сравнению со спектром в растворе. По длинноволновому краю полосы поглощения оценили оптическую ширину запрещенной зоны E_g (табл. 1).

Значения уровней энергии высшей занятой молекулярной орбитали были определены из спектра (рис. 3), полученного с помощью ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС). Энергию уровня ВЗМО (E_{HOMO}) рассчитывали согласно [20]:

$$E_{HOMO} = 21.21 - E_{SEK} + E_V, \qquad (2)$$

где E_{SEK} – энергия отсечки (или края эмиссии) вторичных электронов, E_V – энергия края валентной зоны.

Как видно из рис. 4, рефлексы рентгеновской дифракции в тонкой пленке соединения **6** отсутствуют, что указывает на аморфное состояние по-

Таблица 1. Оптические и электронные характеристики соединений **3** и **6**

Соединение	λ, нм/ε, л/(моль см)	Фотолюминесценция					$\lambda_{макс}$, нм	E_g, эВ	$-E_{HOMO}$, эВ	$-E_{LUMO}$, эВ
		$\lambda_{возб}$, нм	$\lambda_{исп}$, нм	$\Delta\bar{\nu}$, $см^{-1}$	Φ_F	τ, нс				
3 [17]	345/67 200	–	–	–	–	–	346	2.76	5.32	2.56
6	418/76 500 364/60 300	418, 364	525	93 458	0.78	1.82	428	2.48	5.27	2.79

Обозначения: λ и ε – максимум поглощения и коэффициент экстинкции, измеренные в растворе $CHCl_3$; $\lambda_{возб}$ и $\lambda_{исп}$ – максимум возбуждения и испускания, измеренные в растворе $CHCl_3$; $\Delta\bar{\nu}$ – стоксов сдвиг; Φ_F – абсолютный квантовый выход; τ – время жизни люминесценции; $\lambda_{макс}$ – максимум поглощения в тонкой пленке; E_g – оптическая ширина запрещенной зоны, рассчитана из края поглощения спектра по уравнению $E_g = 1240/\lambda$(нм); E_{HOMO} – энергия высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО или HOMO), определенная из спектров УФЭС; E_{LUMO} – энергия низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО или LUMO), равная $E_{LUMO} = E_g + E_{HOMO}$.

лученной пленки после центрифугирования подложки и процесса сушки в течение 1 ч при температуре 80°C.

Для оценки зарядо-транспортных свойств новых соединений были измерены ВАХ образцов структуры ITO/исследуемый материал/Al. ВАХ описывается в виде степенной зависимости $I \sim U^n$ (рис. 5). Эффективная подвижность дырок μ была рассчитана из участка ВАХ, соответствующему режиму ТОПЗ с $n = 2$, где выполняется соотношение (1).

Установлено, что в пленках производных индоло[3,2-*b*]карбазола подвижность носителей заряда в режиме ТОПЗ имеет значения порядка 10^{-5} см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$. Этот режим тока соответствует условиям долговременной работы органических светоизлучающих диодов. Подвижность соединения **3** немного меньше, чем у соединения **6** (табл. 2). Мы полагаем, что это связано с тем, что соединение **6** имеет более длинную систему π-сопряжения за счет своей архитектуры акцептор–π-линкер–донор–π-линкер–акцептор.

На основании данных об уровнях энергии ВЗМО и НСМО, подвижности носителей заряда, а также в силу хорошей растворимости в хлорорганических растворителях и способности формировать тонкие пленки, соединения **3** и **6** были исследованы в составе дырочных транспортных слоев органических светоизлучающих диодов. В качестве светоизлучающего слоя был использован полимер SY (Super Yellow, поли(*пара*-фениленвинилен) – эффективный электролюминесцентный материал, излучающий в желто-зеленой области спектра [21]. На рис. 6 представлена энергетическая диаграмма компонентов органического светоизлучающего диода.

Максимальная яркость образца с дырочным транспортным слоем на основе соединения **3** составляла 3070 кд/м^2, а световая эффективность 0.96 лм/Вт, что существенно ниже этих показателей для образца сравнения на основе p-TPD (4.84 лм/Вт, 36300 кд/м^2). Это, по-видимому, связано с тем, что поступление носителей заряда в светоизлучающий слой происходит не эффективно. Кроме того, соединение **3** склонно к кристаллизации, возможно тонкая пленка на основе **3** получается не полностью однородной, что приводит к неоптимальной морфологии пленки и качеству устройства.

Соединение **6** дает равномерные по толщине, однородные пленки при поливе из раствора. Основные электролюминесцентные характеристики исследованных органических светоизлучающих диодов представлены в табл. 3 и на рис. 7–9. На рис. 8 (а) видно, что органический светоизлучающий диод на основе **6** толщиной 25 нм имеет сходные по величине вольт-амперные и яркостные характеристики. Следует отметить, что величина

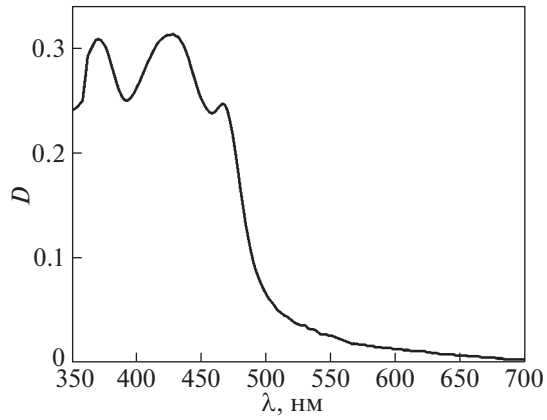


Рис. 2. Спектр поглощения тонкой пленки, полученной методом центрифугирования подложки из раствора в $CHCl_3$.

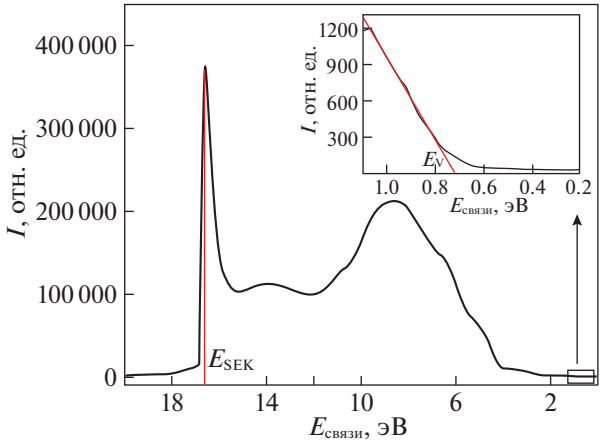


Рис. 3. УФЭС-спектры тонкой пленки соединения **6**. Край эмиссии вторичных электронов E_{SEK}. На вставке представлен участок спектра, на котором рассчитывали значение E_V.

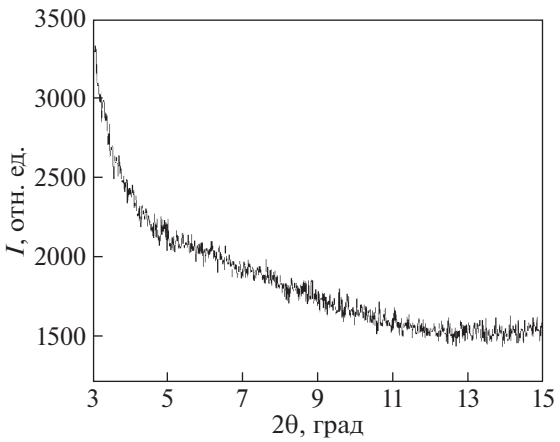


Рис. 4. Дифрактограмма тонкой пленки соединения **6**.

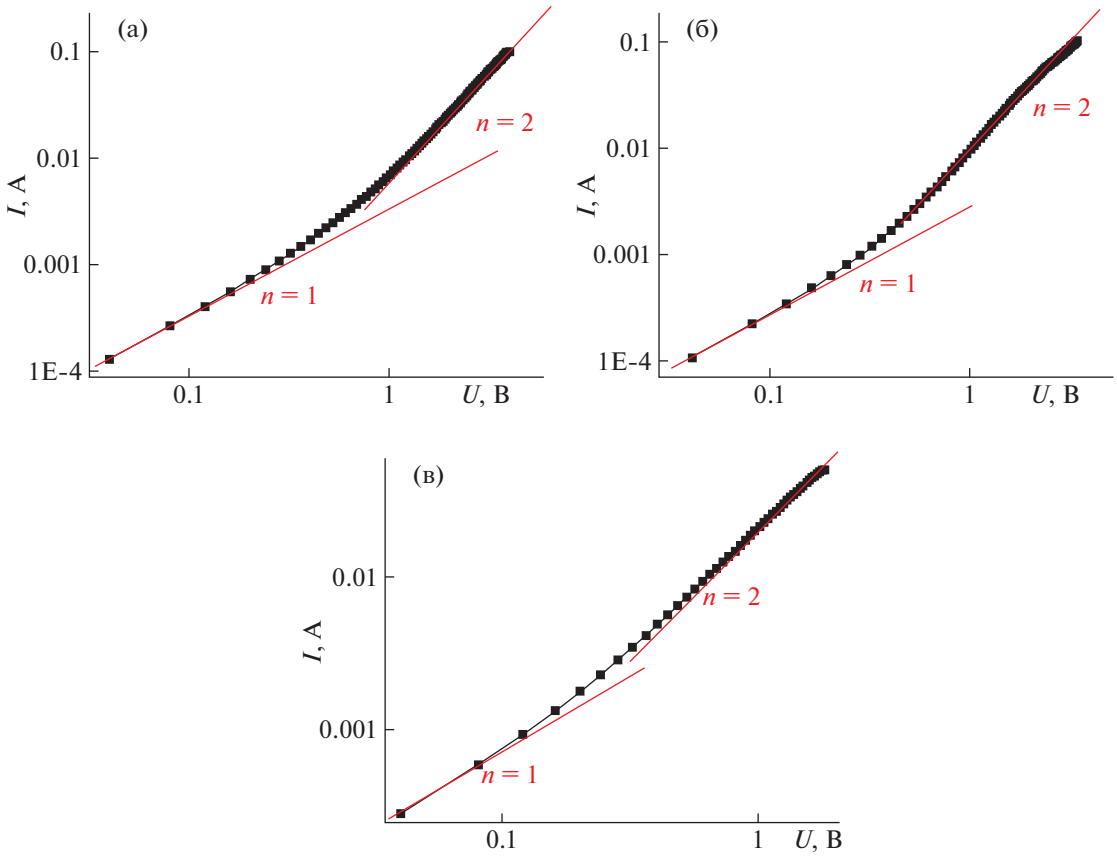


Рис. 5. Вольтамперные характеристики а) p-TPD, б) **3**, в) **6** в структуре ITO/исследуемый материал (100–120 нм)/Al. Красные линии приведены для удобства восприятия обработки экспериментальных данных.

максимальной эффективности ОСИД (4.53 лм/Вт), а также максимальная яркость (31 200 кд/м^2) незначительно уступает соответствующей величине образца сравнения (4.84 лм/Вт, 36 300 кд/м^2) с дырочным транспортным слоем на основе широко используемого материала для изготовления высокоэффективных ОСИД – p-TPD.

В результате работы были исследованы оптические, электронные, зарядо-транспортные характеристики соединений на основе индоло[3,2-*b*]карбазола. Подвижность дырок в их слоях не менее 10^{-5} см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$. Характеристики светодиода с дырочным транспортным слоем на основе соединения **6** сравнимы с характеристиками устройства на основе широко используемого коммерческого материала поли-TPD. Таким образом, данное производное индоло[3,2-*b*]карбазола перспективно для применения в разработке органического светоизлучающего диода.

Работа в части наработки соединений и изучения их фотофизических свойств выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 19-13-

Таблица 2. Подвижность носителей заряда, измеренная методом тока, ограниченного пространственным зарядом

Материал	Подвижность дырок, см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$
p-TPD	5.4×10^{-5}
3	3.7×10^{-5}
6	4.9×10^{-5}

Таблица 3. Основные рабочие характеристики структуры ОСИД: ITO/PEDOT:PSS (35 нм)/ДТС (25–30 нм)/SY (75–80 нм)/LiF(1 нм)/Al(80 нм)

Образец	$U_п$, В	Макс. свет. эфф., лм/Вт	Макс. яркость, кд/м^2	λ_{max} ЭЛ, нм
Образец сравнения (p-TPD)	2.2	4.84	36 300	548
3	4.2	0.96	3070	548
6	2.5	4.53	31 200	548

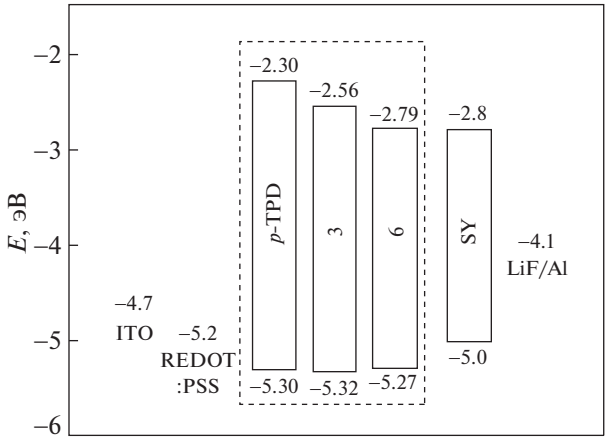


Рис. 6. Энергетическая диаграмма компонентов органического светоизлучающего диода.

00234, в части исследования подвижности носителей заряда – при поддержке РНФ № 18-13-00409П, в части изучения электронных свойств полимеров p-TPD и Super Yellow – выполнена в рамках государственного задания по теме № 122011300052-1 ИФХЭ РАН.

Настоящая работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Спектроскопия и анализ органических соединений" (ЦКП САОС).

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. К.И. Маслакову за экспериментальные исследования УФЭС, проведенные с использованием оборудования ЦКП "Нанохимия и наноматериалы" химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

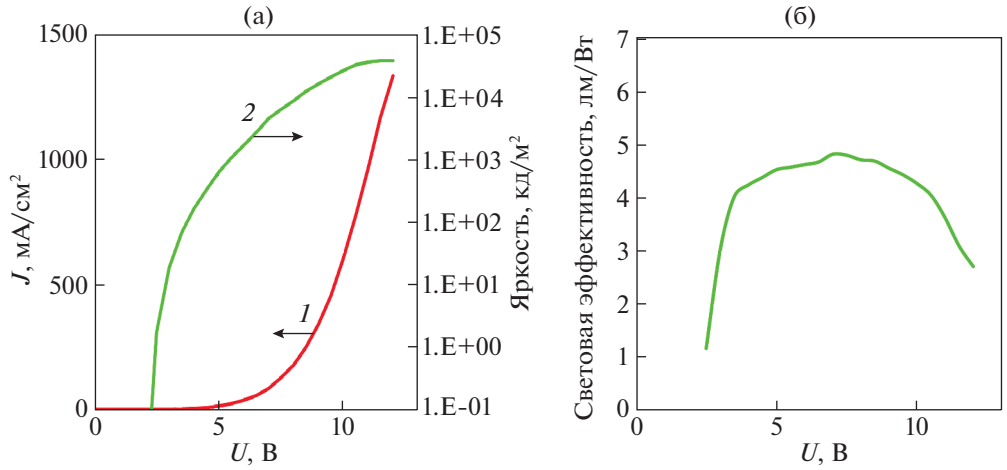


Рис. 7. (а) Вольтамперная *1*, яркостная *2* характеристика устройства сравнения с ДТС p-TPD, (б) зависимость световой эффективности от напряжения.

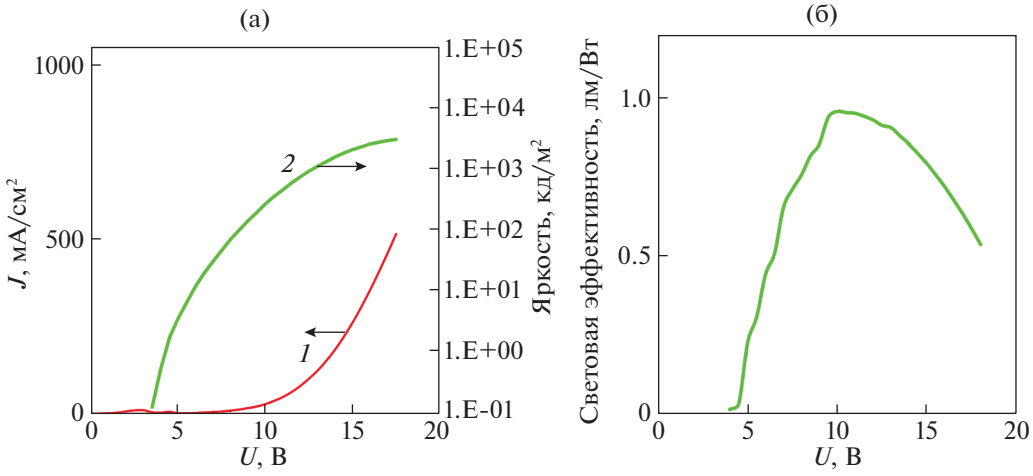


Рис. 8. (а) Вольтамперная *1*, яркостная *2* характеристика устройства сравнения с ДТС **3**, (б) зависимость световой эффективности от напряжения.

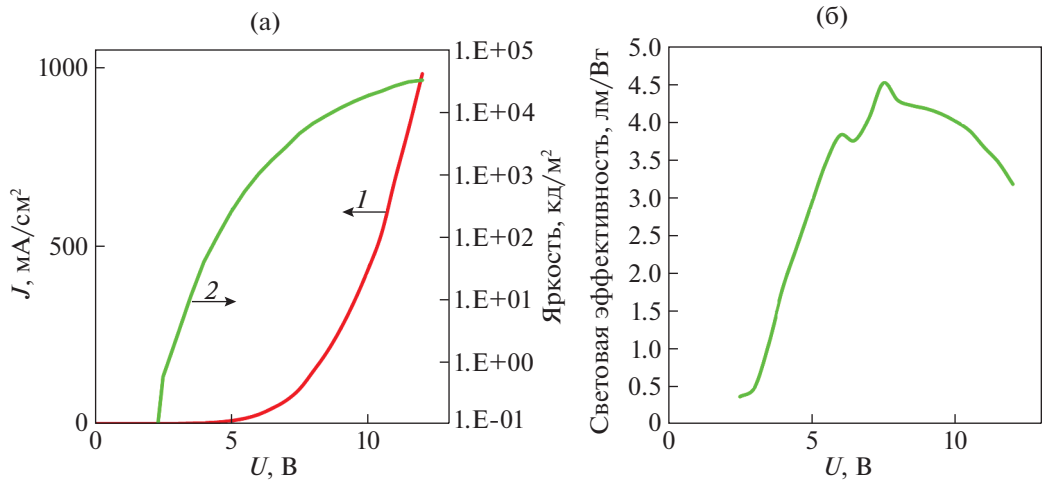


Рис. 9. (а) Вольтамперная *1*, яркостная *2* характеристика устройства сравнения с ДТС **6**, (б) зависимость световой эффективности от напряжения.

Авторы благодарны к.х.н. А.И. Звягиной за рентгеновскую дифрактометрию, выполненную на оборудовании ЦКП при ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lengvinaite S., Grazulevicius J.V., Grigalevicius S. et al.* // Dyes Pigm. 2010. V. 85. P. 183. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.10.022
2. *Simokaitiene J., Stanislovaityte E., Grazulevicius J.V. et al.* // J. Org. Chem. 2012. V. 77. P. 4924. https://doi.org/10.1021/jo202677j
3. *Stanislovaityte E., Simokaitiene J., Jankauskas V., Grazulevicius J.V.* // Tetrahedron. 2014. V. 70. P. 6303. https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.04.056
4. *Nan-Xing H., Shuang X., Zoran P. et al.* // J. Am. Chem. Soc. – 1999. V. 121. P. 5097. https://doi.org/10.1021/ja9906554
5. *Zhao H.-P., Tao X.-T., Wang P. et al.* // Org. Electron. 2007. V. 8. P. 673. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2007.05.001
6. *Ting H.-C., Chen Y.-M., You H.-W. et al.* // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 8399. https://doi.org/10.1039/C2JM30207A
7. *Shi H., Yuan J., Wu X. et al.* // New J. Chem. 2014. V. 38. P. 2368. https://doi.org/10.1039/C4NJ00140K
8. *Li Y., Wu Y., Ong B.S.* // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 6521. https://doi.org/10.1021/ma0612069
9. *Boudreault P.-L.T., Wakim S., Blouin N. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 9125. https://doi.org/10.1021/ja071923y
10. *Boudreault P.-L.T., Wakim S., Tang M.L. et al.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 2921. https://doi.org/10.1039/B900271E
11. *Cai S.Y., Tian G.J., Li X. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 11295. https://doi.org/10.1039/C3TA11748K
12. *Qian X., Shao L., Li H. et al.* // J. Power Sources. 2016. V. 319. P. 39. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.043
13. *Yang H., Li Y. Yuling Z., Shupei Y. et al.* // Dyes Pigm. 2021. V. 187. 109096. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.109096
14. *Светличный В.М., Александрова Е.Л., Мягкова Л.А. и др.* // Физ. и техн. полупроводников. 2010. Т. 44. № 12. С. 1629. https://doi.org/10.1134/S1063782610120080
15. *Светличный В.М., Александрова Е.Л., Мягкова Л.А. и др.* // Там же. 2011. Т. 45. № 10. С. 1392. https://doi.org/10.1134/S1063782611100204
16. *Dmitriyev A.V., Yusupov A.R., Irgashev R.A. et al.* // Inorg. Mater. Appl. Res. 2017. V. 8. P. 172. https://doi.org/10.1134/S2075113317010105
17. *Степарук А.С., Толщина С.Г., Казин Н.А. и др.* // Изв. АН, Сер. хим. 2021. № 6. С. 1109. https://doi.org/10.1007/s11172-021-3191-6
18. *Irgashev R.A., Kazin N.A., Rusinov G.L. et al.* // Tet. Lett. 2017. V. 58. P. 3139. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.06.085
19. *Zhang Y., Ma Y., Kong L. et al.* // Dyes Pigm. 2018. V. 159. P. 314. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.040
20. *Kühn M., Pflumm C., Glaser T. et al.* // Org. Electron. 2017. V. 47. P. 79. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.11.018
21. *Youn J.H., Baek S.J., Kim H.P. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. P. 3250 https://doi.org/10.1039/C3TC00855J