

Электронный транспорт и электролюминесценция в полимерных слоях

А.В.Ванников, А.Д.Гришина, С.В.Новиков

*Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук
117071 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095) 952–0846*

Обсуждаются явления транспорта носителей заряда (электронов и дырок) в неупорядоченных полимерных диэлектрических матрицах и электролюминесценции в транспортных слоях различного строения, а также инжекция зарядов в транспортный слой через границу раздела с твердым слоем другой природы. Рассмотрены температурные, полевые и концентрационные зависимости подвижности носителей заряда, влияние на подвижность строения полимерной матрицы и транспортных центров. Обсуждаются наиболее достоверные теоретические модели транспорта зарядов в указанных средах.

Библиография — 150 ссылок.

Оглавление

I. Введение	107
II. Основные характеристики транспорта носителей заряда	108
III. Модели транспорта носителей заряда в неупорядоченных органических матрицах	111
IV. Электролюминесцентные полимерные слои	117
V. Инжекция зарядов в полимерные транспортные слои	125

I. Введение

В изучении электронных свойств органических материалов в последние годы достигнут значительный прогресс. Наибольшее внимание при этом было сконцентрировано на изучении электропроводности и электронно-транспортных свойств материалов. Некоторые из исследований имели целью разработку органических материалов с электронными свойствами, близкими к свойствам неорганических полупроводников. Поскольку органические и, в первую очередь, полимерные материалы отличаются большим разнообразием химических структур, физико-механических характеристик и методов изготовления, улучшение их электронных параметров до уровня неорганических полупроводников открыло бы новую страницу в микроэлектронике. Применение органических полимерных фотопроводников в электрофотографии явилось первым и пока единственным примером широко-масштабного промышленного использования этих полимеров как материалов с уникальными электронными свойствами.¹ Достаточно сказать, что в настоящее время большинство аппаратов «Ксерокс», лазерные принтеры и ряд других электрофотографических (ЭФ) устройств в качестве основного активного элемента используют органические полимер-

ные фоторецепторы. Эти фоторецепторы, как правило, состоят из двух полимерных слоев: фотогенерационного и транспортного. Фотогенерационный слой, нанесенный на электропроводящую подложку, представляет собой дисперсию пигмента в связующем полимере, а транспортным слоем является аморфный полимер-диэлектрик, содержащий электронно-транспортные центры.²

Принцип работы таких фоторецепторов заключается в следующем. Коронным разрядом поверхность транспортного слоя заряжается отрицательно. При экспонировании образца через оригинал-маску в освещенных участках фоторецептора происходит поглощение фотонов в генерационном слое, сопровождающееся образованием электрон-дырочных пар. При этом свободные дырки инжектируются в транспортный слой, дрейфуют через него в электрическом поле и разряжают поверхность транспортного слоя. В результате на его поверхности образуется рельеф потенциала (скрытое электростатическое изображение), повторяющий пространственное распределение оптического поглощения оригинала-маски.

Существенно, что заряды должны пройти через весь слой до поверхности, при этом речь идет именно об электронном транспорте, не сопровождающемся переносом массы. Количественной характеристикой этого процесса является время пролета носителей заряда t_t через транспортный слой. Время пролета является критическим параметром, определяющим быстродействие всего аппарата, поскольку оно должно быть меньше, чем временной интервал между стадиями экспонирования и проявления, составляющим доли секунды. Основной технологической задачей является разработка органических полимерных слоев с минимальными t_t .

Отметим, что перенос заряда между соседними транспортными центрами в процессе его дрейфа через пленку — это элементарная редокс-реакция между нейтральной молекулой и ее катион-радикалом (при транспорте дырок) или анион-радикалом (при транспорте электронов).³ Примеча-

А.В.Ванников. Доктор химических наук, профессор, заведующий отделом электрохимии полимерных систем и радиационной химии ИЭЛ РАН.

А.Д.Гришина. Доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории электрохимии полимерных систем.

С.В.Новиков. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории.

Область научных интересов: теоретическая и экспериментальная электрохимия полимерных систем, донорно-акцепторные системы.

Дата поступления 12 октября 1993 г.

тельно, что перенос электрона может происходить между частицами, находящимися не в непосредственном контакте, а на расстояниях до 20 Å, определяемых концентрацией транспортных центров в образце.

Однако внимание исследователей к тонким полимерным слоям, в которых наблюдается сквозной электронный транспорт, вызвано не только транспортными, но и электролюминесцентными (ЭЛ) свойствами, что позволяет использовать их в качестве элементов гибких плоских многоцветных дисплеев, светящихся и телевизионных экранов, лазеров с электрической накачкой и т.д.⁴ И в этом случае транспорт носителей заряда является определяющим фактором эффективного преобразования электрической энергии в световую.

Специфика ЭЛ-слоев по сравнению с ЭФ-слоями состоит в том, что транспортные центры в них одновременно являются и центрами люминесценции. Основным элементом ЭЛ-диода служит полимерная пленка, помещенная между двумя электродами, один из которых инжектирует электроны, а второй — дырки. Инжекция зарядов в транспортный слой через границу раздела является общей стадией в ЭФ- и ЭЛ-системах.

Явление электронного транспорта в диэлектрических полимерах лежит также в основе фоторефрактивного эффекта, открытого недавно в нелинейных оптических полимерах, допированных молекулами, обладающими электронно-транспортными свойствами.^{5–7} Так, облучая когерентным светом фоторефрактивные полимерные слои в сильном электрическом поле, можно осуществить фазовую запись голограмм. Этот четырехступенчатый процесс состоит из 1) фотогенерации подвижных носителей заряда, 2) транспорта и разделения зарядов противоположного знака, 3) захвата подвижных зарядов ловушками и генерации неоднородного электрического поля объемного заряда, 4) модуляции показателя преломления неоднородным электрическим полем вследствие электрооптического эффекта. Равномерное облучение слоя интенсивным светом стирает голограмму, что делает процесс записи обратимым.

В настоящем обзоре будут рассмотрены только закономерности и механизмы переноса заряда в полимерных транспортных слоях, а также электролюминесценция. Фоторефрактивные полимеры остаются вне рамок данного обзора, так как их исследования только начинаются.

Несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ по электронному транспорту в диэлектрических полимерах, опубликованных в последние годы, до сих пор отсутствует общепризнанная теоретическая модель, позволяющая объяснить основные экспериментальные зависимости. Мы рассмотрим наиболее значимые экспериментальные результаты, относящиеся к температурным, полевым и концентрационным зависимостям подвижности носителей заряда, влиянию на нее строения полимерной матрицы и допантов, введенных в полимер и не участвующих непосредственно в транспорте носителей, электролюминесценции транспортных слоев различного строения, инъекции зарядов в транспортный слой через границу раздела с твердым слоем другой природы, а также наиболее достоверные, т.е. объясняющие сумму экспериментальных результатов, теоретические модели транспорта зарядов в полимерных диэлектрических слоях.

II. Основные характеристики транспорта носителей заряда

Полимеры, в которых подвижность носителей заряда может быть измерена прямым времяпролетным методом, делятся на следующие группы: 1) молекулярно допированные полимеры, например ароматические амины [трифениламин (ТФА, или ТРА), тритолиламин (ТТА) и др.] в полиэфирах; 2) карбоцепные полимеры с хромофорными ароматическими боковыми заместителями, например поливинилкарба-

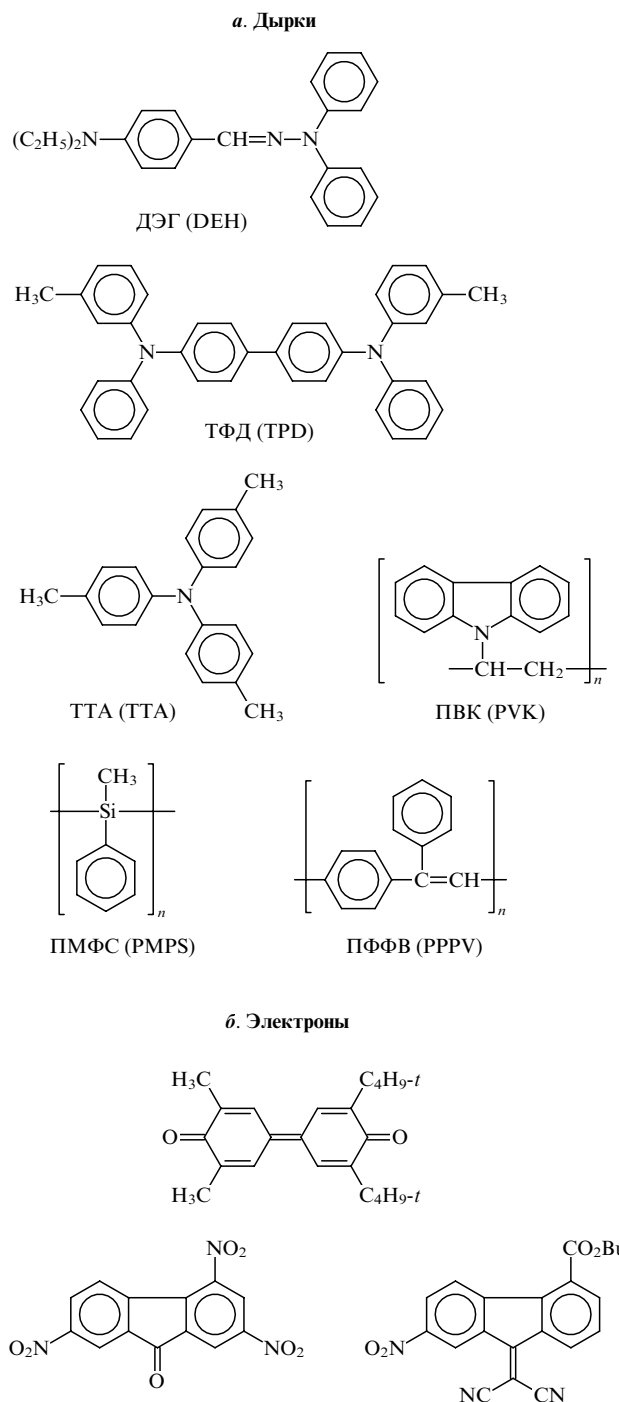


Рис. 1. Типичные соединения, используемые в качестве транспортных центров в полимерных матрицах с подвижными дырками или электронами

зол (ПВК, или PVK) и полиэпоксипропилкарбазол (ПЭПК, или РЕРК); 3) полимеры с транспортными центрами в основной цепи, такие как полигидроксиаминоэфиры (ПГАЭ, или РНАЭ); 4) σ - и π -сопряженные полимеры [полисилилены, полифениленвинилены (ПФВ, или РРВ) и т.д.].

Некоторые представители различных классов транспортных центров представлены на рис. 1. В группах 1–3 локализованными транспортными центрами являются атомы азота, сопряженные с фенильными группами, в полимерах группы 4 транспортные центры представляют собой упорядоченные участки полимерных цепей или так называемые эффективно сопряженные сегменты.⁸

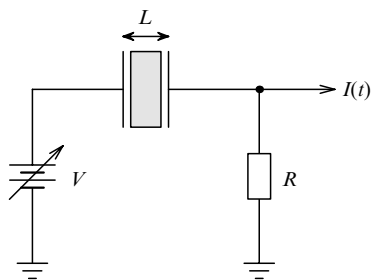


Рис. 2. Принципиальная схема времяпролетного эксперимента

При обсуждении экспериментальных данных мы сделаем основной упор (если не оговорено особо) на недисперсионном транспорте носителей заряда, т.е. происходящем в условиях теплового равновесия инжектированных зарядов со средой, поскольку в этом случае извлечение из данных эксперимента интересующих нас характеристик транспорта не осложняется дополнительными факторами. Подробное обсуждение дисперсионного транспорта можно найти в обзорах и монографиях^{9–11}.

Рассмотрим основные особенности транспорта, обнаруженные экспериментально. Подавляющее большинство данных получено с помощью так называемого времяпролетного эксперимента, принципиальная схема которого представлена на рис. 2. На одну сторону плоского образца полимерного диэлектрика, помещенного во внешнее поперечное электрическое поле с разностью потенциалов V , инжектируются (лазерный импульс, электрический разряд) носители заряда, которые дрейфуют к противоположному электроду. Экспериментально фиксируется зависимость тока I носителей от времени t . В идеальном случае, когда все носители должны двигаться с одинаковой скоростью, зависимость $I(t)$ имеет ступенчатый вид: при $t < t_\tau$ ток не зависит от времени, а при $t > t_\tau$ — быстро убывает. Транспортные свойства носителей обычно характеризуют величиной подвижности

$$\mu = \frac{L^2}{Vt_\tau}, \quad (1)$$

которая в идеальном случае не зависит от толщины образца L . Реальная зависимость $I(t)$ имеет более сложный вид: резкая ступенька обычно проявляется как плечо, после которого следует протяженный спад. Наличие последнего показывает, что транспорт носителей в неупорядоченных системах в той или иной степени является дисперсионным. Тем не менее, когда положение плеча (отождествляемое с временем t_τ) линейно зависит от L , можно с уверенностью полагать, что транспорт в основном носит недисперсионный характер и его можно описывать не зависящей от L подвижностью.

Важнейшими параметрами, влияющими на транспорт носителей заряда, являются температура T , напряженность электрического поля F , концентрация транспортных центров c , а также строение транспортных центров и полимерной матрицы. Вследствие большого числа работ по данной теме мы рассмотрим только наиболее принципиальные из них. Для дальнейших справок можно обратиться к недавним обзорам^{12–14} и исчерпывающей монографии¹. Для всех систем, перечисленных выше, наблюдаются более или менее сходные зависимости μ от T и F .

Начнем с описания температурной зависимости. В подавляющем большинстве работ делается вывод, что температурная зависимость подвижности носит в основном активационный характер

$$\ln \mu \sim -\frac{E_a}{T}, \quad (2)$$

где E_a — энергия активации (мы используем систему единиц, в которой постоянная Больцмана k_B равна единице). Однако считать вопрос окончательно решенным нельзя. В последнее время, в основном в работах Борзенбергера, Басслера и сотр.,^{15–19} приводится аргументация, что температурная зависимость подвижности значительно лучше описывается уравнением вида

$$\ln \mu \sim -\left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \quad (3)$$

(о физическом смысле T_0 подробно говорится ниже). Подобная зависимость предлагалась и раньше,²⁰ но впоследствии оказалось,¹² что ее появление объясняется ошибочным включением температурной области выше температуры стеклования, где энергия активации обычно резко уменьшается без уменьшения самой подвижности, что и имитирует зависимость вида (3). В целом, обычно доступный для изучения температурный интервал не настолько велик, чтобы можно было однозначно отличить зависимость (2) от (3). Поэтому часто вывод о предпочтительности той или иной функциональной зависимости $\mu(T)$ делается на основании дополнительных соображений.¹⁵

Зависимость подвижности носителей заряда от напряженности электрического поля F в подавляющем большинстве случаев имеет вид

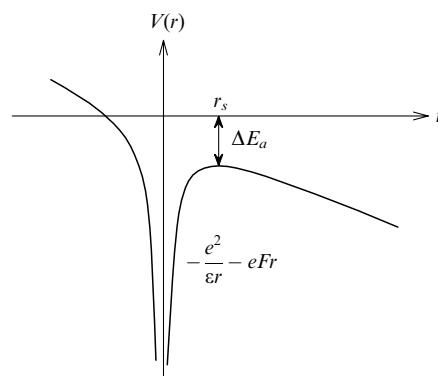
$$\ln \mu \sim \text{const} + bF^{1/2}, \quad (4)$$

где b — коэффициент, зависящий от температуры. Исторически она называется зависимостью Пула–Френкеля, поскольку впервые была предложена в работах Пула²¹ и Френкеля,²² посвященных описанию влияния поля на скорость выхода носителей заряда из кулоновской ловушки. Модель Пула–Френкеля объясняет зависимость (4) снижением энергии активации во внешнем поле (рис. 3), что дает

$$\ln\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right) = -\frac{E_0 - \beta_{\text{PF}} F^{1/2}}{T},$$

$$\beta_{\text{PF}} = 2\left(\frac{e^3}{\varepsilon}\right)^{1/2}. \quad (5)$$

где E_0 — глубина потенциальной ямы (ловушки) в нулевом внешнем поле, e — заряд электрона, ε — диэлектрическая постоянная среды. На сегодняшний день существует единое мнение о невозможности реализации механизма Пула–Френкеля в неупорядоченных органических матри-

Рис. 3. Снижение энергии активации (ΔE_a) выхода носителя заряда из заряженной ловушки во внешнем электрическом поле (эффект Пула–Френкеля).

r_s — положение седловой точки потенциальной энергии

цах^{13,23–25} из-за отсутствия в подавляющем большинстве органических материалов заметных концентраций заряженных транспортных центров. Тем удивительнее представляется то обстоятельство, что модель Пула–Френкеля дает даже правильную оценку коэффициента пропорциональности в выражении (4), хотя обычно экспериментальные значения β в 2–3 раза меньше вычисленных по формуле (5). Многочисленные экспериментальные данные показывают, что для большинства систем с недисперсионным транспортом зарядов суммарная зависимость μ от T и F хорошо описывается уравнением

$$\mu = \mu_0 \exp \left[- \left(E_0 - \beta F^{1/2} \right) \left(T^{-1} - T_0^{-1} \right) \right], \quad (6)$$

предложенным довольно давно Гиллом²⁶ и в несколько иной форме Пфистером.²⁷ В соответствии с этим уравнением температурные зависимости подвижности, измеренные в различных электрических полях, должны пересекаться при температуре T_0 , соответственно полевые зависимости μ для разных температур имеют общую точку $F_0 = (E_0/\beta)^2$. Это наблюдалось в большом числе систем, относящихся к первой и второй группам,¹ в полигидроксиаминоэфирах (третья группа),²⁸ а также в различных полимерах с системой сопряженных связей в основной цепи.^{29,30}

Интересной особенностью уравнения (6) является появление характерной температуры T_0 , которая обычно лежит в области 400–500 К. Формально из уравнения (6) следует, что при $T > T_0$ подвижность должна убывать с ростом поля. Подобное поведение действительно было обнаружено в недавних экспериментах.^{15,31–33} Более того, оказалось, что подвижность может быть немонойтоной функцией поля: она спадает с ростом F в слабых полях, а затем начинает возрастать.^{13,34} Необычное поведение подвижности (возрастающей в умеренно сильных полях и убывающей, начиная с $F = 10^6$ В·см⁻¹) описано в работе³⁵. По нашему мнению, этот результат скорее всего является артефактом, связанным с различным определением времени пролета из экспериментальных данных при $F > 10^6$ и $F < 10^6$ В·см⁻¹, поскольку выделить недисперсионную составляющую [плато на зависимости $I(t)$] при высоких полях авторам не удалось. В целом, к настоящему времени в литературе описаны отдельные случаи наблюдения необычных полевых зависимостей подвижности [с инверсией знака b или не подчиняющихся уравнению (6)], однако, согласно результатам гауссовой модели (см. ниже), инверсия знака b при высокой температуре и убывание μ в слабых полях должны представлять собой общее явление. Так ли это, можно будет ответить после накопления дополнительного экспериментального материала.

Изучение транспортных свойств систем первой группы дает уникальную возможность исследовать зависимость подвижности носителей заряда от концентрации транспортных центров, т.е. фактически от среднего расстояния между ними. Установлено, что подвижность резко уменьшается при уменьшении концентрации транспортных центров.^{36–38} Более подробно концентрационная зависимость подвижности будет обсуждаться ниже при описании различных моделей транспорта.

Фундаментальным экспериментальным фактом является полная аналогия температурных, полевых и концентрационных зависимостей подвижности для двух типов носителей — электронов и дырок. Поскольку продукты окисления органических соединений обладают значительным сродством к электрону и являются глубокими ловушками, легче получить полимерные системы с дырочной проводимостью; тем не менее подробно изучен и ряд систем с электронной проводимостью. Данные по транспорту электронов в матрицах с транспортными центрами акцепторного типа (например, производных хинонов или нитрилов) указывают, что урав-

нение (6) обычно выполняется и в этих системах.^{16,26,39} Это позволяет считать, что один и тот же механизм справедлив как для электронного, так и для дырочного транспорта.

В качестве дырочных транспортных центров используются азотсодержащие ароматические молекулы (см. рис. 1), обладающие низкими потенциалами ионизации. Последнее необходимо, так как любые примеси с меньшим потенциалом ионизации являются ловушками для дырок. Соответственно для электронного транспорта выбираются молекулы с максимальным электронным сродством. Из рис. 1 следует, что дырочные центры, как правило, содержат несколько азотсодержащих групп $>N-C_6H_5$. Это облегчает перенос положительного заряда в пределах значительного по размерам транспортного центра. В работе⁴⁰ предложена концепция внутри- и межмолекулярной подвижности зарядов. Большой линейный размер транспортной молекулы с группами $>N-C_6H_5$ увеличивает межмолекулярную подвижность, так как при этом уменьшается длина межмолекулярного прыжка при данной концентрации молекул.³ Внутримолекулярная «подвижность» максимальна, когда плотность положительного заряда одинакова на обеих функциональных группах катион-радикала, т.е. в симметричных молекулах.

В ряде случаев удается получить слои с биполярным транспортом носителей, хотя образование комплексов с переносом заряда (КПЗ) между донорным и акцепторным компонентами сильно ограничивает подвижность. Известным примером является ПВК, допированный тринитрофлуореном (ТНФ, или TNF).²⁶ В работе⁴¹ биполярная проводимость зарегистрирована в поликарбонате (ПК или PC), допированном алкилпроизводным дифенохинона и тетра-(*m*-толил)-1,3-диаминобензола. Из-за объемных алкильных заместителей в молекуле акцептора последние слабо взаимодействуют с молекулами донора и КПЗ не образуется. Биполярный транспорт удалось также наблюдать в поли[фениленди(феноксифенил)виниле] (ДФОФ–ПФВ или DPOP–PPV),^{42,43} относящемся к системам четвертой группы, без введения низкомолекулярных допантов. Как будет показано ниже, именно биполярный транспорт обеспечивает высокую эффективность электролюминесценции в слоях ДФОФ–ПФВ.

Интересную информацию содержат данные по влиянию полярности матрицы на транспортные характеристики носителей заряда. Сам факт такого влияния, показывающий, что роль полимерной матрицы не сводится лишь к пространственному разделению транспортных центров, впервые установлен в работах^{44,45}. Полярность среды изменяют как с помощью добавок химически инертных полярных молекул (обычно различных изомеров динитробензола и динитротолуола),^{43–49} так и заменой собственно полимерной матрицы (например, полистирола на поликарбонат^{19,49}). Увеличение дипольного момента (или концентрации) полярного допанта обычно ведет к уменьшению μ и увеличению β (см.^{45,47,49}), хотя описаны^{43,46,48} и другие ситуации (как правило, в случае сильно дисперсионного транспорта носителей).

В последние годы интенсивно изучается влияние дипольного момента транспортного центра на характеристики транспорта носителей заряда. Это влияние исследовано в работах Борзенбергера и Фитцджеральда⁵⁰ и, особенно подробно, в работе Суигучи и Нишизава⁵¹, в которой изучены свойства 15 различных транспортных центров с дипольными моментами от 1.5 до 5.5 Д. Установлено, что с увеличением дипольного момента центра, абсолютная величина подвижности уменьшается, а коэффициент β возрастает.

III. Модели транспорта носителей заряда в неупорядоченных органических матрицах

На сегодняшний день предложены три основные модели транспорта зарядов в неупорядоченных органических матрицах: модель прыжкового транспорта по центрам с гауссовым распределением энергетических уровней, поляронная модель и модель дипольных ловушек (транспортных центров). В целом ситуация в этой области остается неясной, и даже сама природа носителя заряда в этих матрицах часто дискутируется.

1. Прыжковый транспорт по центрам с гауссовым распределением энергетических уровней

В серии работ Басслера и сотр.^{52–57} детально развита следующая модель движения носителя заряда. Органическая матрица с внедренными в нее транспортными центрами моделируется кубической решеткой с ребром a , в каждом узле которой расположен транспортный центр. Положение энергетического уровня E , участвующего в транспорте зарядов, для каждого центра есть независимая случайная величина из-за случайного и некоррелированного влияния окружения. Соответствующая плотность состояний описывается гауссовым распределением

$$\rho(E) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right). \quad (7)$$

Дополнительным обоснованием такого выбора $\rho(E)$ являются экспериментально обнаруженная гауссова форма полос поглощения и флуоресценции многих полимеров^{58,59} и предположение о справедливости в той или иной мере центральной предельной теоремы; физически это означает, что суммарная энергия взаимодействия центра с окружением есть сумма большого числа независимых слагаемых, плотности вероятности которых не слишком сильно отличаются друг от друга. Частота прыжков между центрами i и j выбирается в виде, предложенном Миллером и Абрахамсом⁶⁰

$$v_{ij} = v_0 \exp\left(-2\gamma a \frac{\Delta R_{ij}}{a}\right) \begin{cases} \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{T}\right), & E_j > E_i \\ 1, & E_j < E_i \end{cases}. \quad (8)$$

Здесь v_0 — предэкспоненциальный частотный множитель, γ — показатель затухания волновой функции, ΔR_{ij} — расстояние между центрами. В случае ненулевого внешнего электрического поля в величину энергии E_i дает вклад электростатический член

$$E_i = E_i^0 - eFR_i. \quad (9)$$

Функция $\rho(E)$ описывает эффекты энергетического беспорядка. Геометрический беспорядок можно феноменологически описать, полагая параметр γa случайной величиной. В цитируемых работах считалось, что

$$2\gamma a = \Gamma_{ij} = \Gamma_i + \Gamma_j, \quad (10)$$

где Γ_i и Γ_j — независимые гауссовы случайные величины с дисперсией σ_Γ , а дисперсия Γ_{ij} равна $\Sigma = 2\sqrt{\sigma_\Gamma}$.

Конкретные расчеты в рамках описанной модели удалось провести только с помощью численного моделирования методом Монте-Карло. Полевая зависимость подвижности имеет S-образный характер (рис. 4), ее средняя часть приблизительно отвечает линейной зависимости $\ln \mu$ от $F^{1/2}$. Однако эта область значительно уже, чем наблюдаемая в эксперименте. Предложенное⁶¹ объяснение такого расхождения различием в определении подвижности (через среднее время

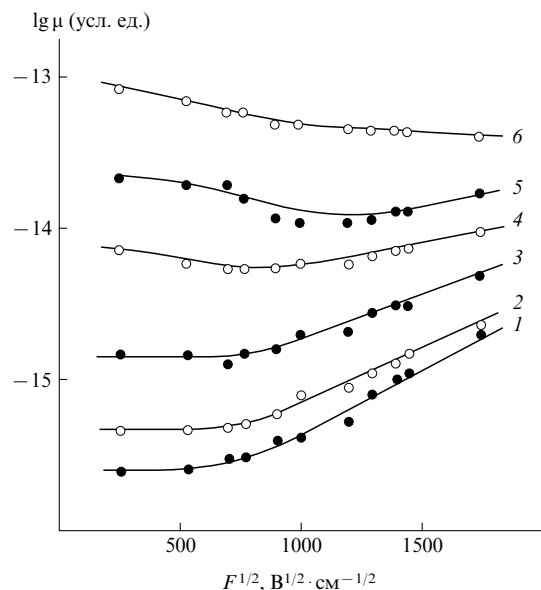


Рис. 4. Полевая зависимость подвижности носителей в гауссовой модели (расчет по методу Монте-Карло).⁵⁶
 $\sigma/T = 3.0$; Σ : 0.00 (1), 1.41 (2), 2.12 (3), 2.54 (4), 2.80 (5), 3.26 (6)

пролета носителей в численном эксперименте и через время спада сигнала до половины после выхода на плато, или через пересечение соответствующих асимптотик — в реальном эксперименте) не соответствует экспериментальным данным, согласно которым все эти времена одинаково зависят от поля.¹² Учет геометрического беспорядка ($\Sigma > 0$) в рамках описываемой модели приводит к интересным следствиям — подвижность становится немонотонной функцией поля, сначала убывая, а затем возрастающая с ростом последнего.⁵⁶ Такое поведение хорошо соответствует наблюдаемому в экспериментах Борзенбергера³⁴ и Абковица с сотр.¹³

Температурная зависимость подвижности в нулевом поле имеет неаррениусов характер и описывается выражением (3), причем

$$T_0 = \frac{2}{3}\sigma. \quad (11)$$

Для достаточно сильных полей общую зависимость μ от T и F при $\Sigma \geq 1.5$ можно записать в виде¹⁷

$$\mu = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3T}\right)^2\right] \exp\left[-C\left[\left(\frac{\sigma}{T}\right)^2 - \Sigma^2\right]F^{1/2}\right], \quad (12a)$$

а при $\Sigma \leq 1.5$

$$\mu = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3T}\right)^2\right] \exp\left[-C\left[\left(\frac{\sigma}{T}\right)^2 - 2.25\right]F^{1/2}\right] \quad (12b)$$

(C — универсальная константа, равная $2.9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{1/2} \cdot \text{В}^{-1/2}$). Однако универсальный характер этой константы сомнителен. В частности, в последней работе Басслера¹⁴ указывается, что под полем F следует понимать безразмерное эффективное поле

$$F_{\text{eff}} = \frac{eFr}{2T}, \quad (13)$$

где r — среднее расстояние между транспортными центрами в матрице. Такая замена приводит к изменению температурной зависимости μ . Утверждается,¹⁴ что это изменение несущественно в пределах доступного экспериментально

температурного интервала. Тем не менее, если пользоваться формулой (12), то параметр C оказывается не константой, а функцией температуры. Если учесть, что в предыдущих работах^{16,34} при сравнении с экспериментом постоянно подчеркивалось хорошее совпадение экспериментально полученной «константы» C с расчетной, то тем самым вся методика такого сравнения вызывает определенные сомнения. Это замечание тем более существенно, что в последние годы модель прыжкового транспорта по системе уровней с гауссовой плотностью состояний рассматривается в качестве основного кандидата на правильное описание транспорта носителей зарядов в неупорядоченных органических матрицах. В связи с этим укажем на принципиальные недостатки этой модели.

1. Значительно более узкий, чем в эксперименте, интервал полей, в котором подвижность линейно зависит от $F^{1/2}$. Предложенное в работе⁶¹ объяснение этого различия не подтверждается экспериментом.

2. Экспериментально наблюдается недисперсионный транспорт носителей в условиях, для которых модель предсказывает дисперсионный транспорт (т.е. при $\sigma/T > 4.4$).¹²

3. Непонятна независимость параметра σ от температуры (при температурах ниже температуры стеклования матрицы T_g), особенно в случаях, когда σ и T сравнимы по величине, например, $\sigma \approx (6 \div 7) \cdot 10^{-2}$ эВ и $T \approx 300$ К.⁴⁸ При $T > T_g$ величина σ начинает расти с ростом T (см.⁶²), что представляется вполне разумным.

4. Самый существенный недостаток модели, с нашей точки зрения, заключается в следующем. Полученные результаты (температурная и полевая зависимости подвижности) в достаточной степени основаны на конкретном (гауссовом) виде функции плотности состояний. Между тем, если $\sigma/T \gg 1$ (например, $\sigma/T \approx 4 \div 6$), основной вклад в транспорт носителей дает спад плотности состояний в области $E/\sigma \gg 1$. Функциональная форма плотности состояний в этой области может вообще не быть гауссовой. Если гауссова форма функции распределения в окрестности максимума может быть обеспечена центральной предельной теоремой, то дальний спад плотности распределения обычно формируется редкими флуктуациями окружения,^{63–66} и центральная предельная теорема здесь не применима.

Существует целый ряд и более частных вопросов, возникающих при ознакомлении с деталями описанной выше модели. В частности, насколько оправдан подход Миллера–Абрахамса [уравнение (8)], в особенности предположение о независимости вероятности прыжка с понижением энергии от температуры? Насколько оправдано моделирование органической матрицы с помощью правильной кубической решетки с транспортными центрами в узлах. Как влияет на получающиеся результаты конкретный выбор описания геометрического беспорядка [уравнение (10)] и т.д.?

Тем не менее, на сегодняшний день гауссова модель позволяет наиболее корректно описывать транспорт носителей заряда, поскольку дает возможность интегрированного описания всех его характеристик, в том числе перехода от недисперсионного к дисперсионному транспорту с понижением температуры, а также позволяет непосредственно смоделировать форму кривой переходного тока во времяпротекном эксперименте.^{34,67} Интересно, что гауссова модель предсказывает иную форму для зависимости дисперсионного переходного тока от времени, нежели обычная теория дисперсионного транспорта Шерра–Лакса–Монтролла^{68–71}

$$I(t) \sim \begin{cases} t^{-(1-\alpha)}, & t < t_c \\ t^{-(1+\alpha)}, & t > t_c \end{cases} \quad (14)$$

Такое различие позволяет, в принципе, провести дополнительную проверку модели, хотя достигнутая на сегодняшний день точность эксперимента, видимо, еще не достаточна.

2. Полярная модель

В работах Шайна и сотр.^{72–74} активно развивается идея о том, что носителями тока в неупорядоченных органических матрицах являются полярны малого радиуса. Как известно, полярон — это связанное состояние носителя заряда и колебательной моды (внутримолекулярной или фононов), перемещающееся в твердом теле как единое целое. В указанных работах считается, что полярон образуется при взаимодействии носителя именно с внутримолекулярной колебательной модой.

Разработке теории поляронов как носителей тока в твердых телах различной природы (полупроводниках, ионных кристаллах) посвящено очень большое количество работ (см. обзоры и монографии^{75–78}). В пределе слабого внешнего поля подвижность полярона может быть записана в следующем виде:⁷⁹

$$\mu = \frac{e\rho^2}{T} P \frac{\omega}{2\pi} \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}E_p - J}{T}\right), \quad (15)$$

где P — вероятность перехода носителя заряда с узла на узел при совпадении уровней энергии на этих узлах, ω — частота колебательной моды, E_p — энергия связи полярона, J — двухцентровый резонансный интеграл. Функция P имеет сложный вид,⁷⁶ однако может быть записана достаточно просто в двух предельных случаях — большого и малого J . В первом (адиабатический режим)

$$P = 1, \quad (16)$$

во втором (неадиабатический режим)

$$P \propto J^2 \propto \exp(-2\gamma\rho). \quad (17)$$

Как отмечается в работе⁷³, из выражения (15) следует, что в первом случае энергия активации увеличивается с ростом среднего расстояния между центрами (поскольку J уменьшается), а во втором практически не зависит от расстояния (из-за малости J). В указанной серии работ предпринята попытка экспериментального обнаружения такого поведения. Для этой цели изучалось изменение подвижности носителей заряда в молекулярно допированных полимерных матрицах в зависимости от концентрации допантов. В качестве матрицы использовался поликарбонат, а в качестве допантов — дифенилгидразон n -диэтиламинобензальдегида (ДЭГ или ДЕН),⁷² три- n -толиламин (ТТА).⁷⁴ Рассмотрены также данные, полученные в более ранней работе³⁸ по N,N' -бис-(m -толил)- N,N' -дифенил-1,1'-бифенил-4,4'-диамину (ТФД или ТРД) (см. рис. 1). Оказалось, что в системе ДЭГ–ПК энергия активации не зависит от среднего расстояния между транспортными центрами, тогда как величина P экспоненциально убывает с ростом ρ , а в системе ТФД–ПК энергия активации растет с ростом ρ , а P , наоборот, не зависит от ρ (рис. 5, 6). Такое различие было интерпретировано как проявление соответственно неадиабатического и адиабатического полярного транспорта. Поскольку резонансный интеграл экспоненциально убывает с ростом ρ , то при уменьшении концентрации транспортных центров в любой системе рано или поздно произойдет переход к неадиабатическому транспорту. Шайн и др.⁷⁴ считают, что им удалось экспериментально обнаружить такой переход в системе ТТА–ПК (рис. 7, 8). Различное поведение ДЭГ, ТФД и ТТА при изменении ρ в одном и том же интервале авторы связывают с различной геометрией молекул допантов, приводящей к различной их упаковке в полимерной матрице, что ведет к различному перекрытию π -электронных систем молекул.

Таким образом, формально указанные экспериментальные данные неплохо укладываются в схему полярного транспорта. Однако есть некоторыестораживающие мо-

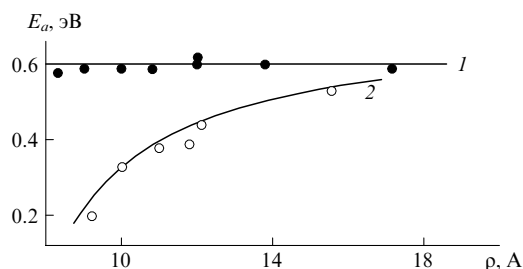


Рис. 5. Зависимость энергии активации от среднего расстояния между транспортными центрами в системах ДЭГ-ПК (1) и ТФД-ПК (2) ⁷²

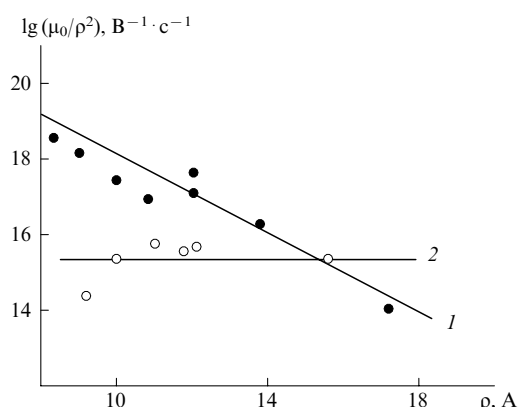


Рис. 6. Зависимость предэкспоненциального множителя в уравнении (15) от среднего расстояния между транспортными центрами в системах ДЭГ-ПК (1) и ТФД-ПК (2) ⁷²

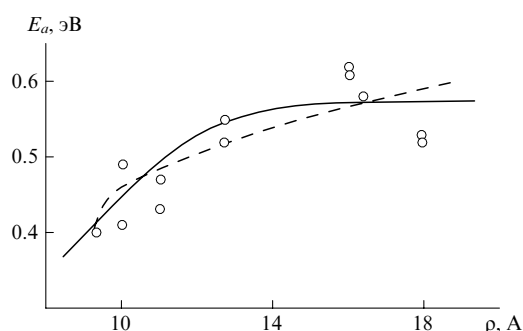


Рис. 7. Зависимость энергии активации от среднего расстояния между транспортными центрами в системе ТТА-ПК ⁷⁴

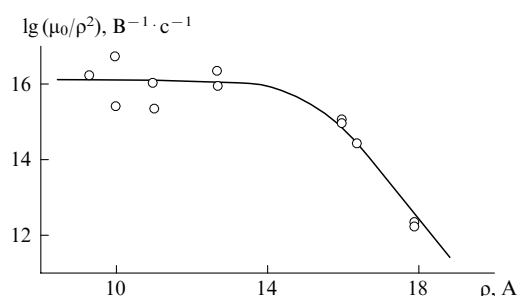


Рис. 8. Зависимость предэкспоненциального множителя в уравнении (15) от среднего расстояния между транспортными центрами в системе ТТА-ПК ⁷⁴

менты. Во-первых, для величин J , E_p и ω получены соответственно значения: 0.25 эВ (и выше), 0.5 эВ и 1 эВ, т.е. значения для J и ω оказались нереально большими. Очевидной причиной этого может быть пренебрежение разупорядоченностью системы. В работе ⁷⁴ особо подчеркивается то обстоятельство, что концентрационная зависимость энергии активации и предэкспоненты в выражении (15) объясняется поляронной моделью вообще без учета эффектов беспорядка. Причина этого, по мнению авторов, заключается в том, что энергия активации в (15) значительно превосходит типичные флуктуации положений уровней, т.е. величину σ на языке гауссовой модели. В этом смысле описанный подход и гауссова модель представляются полностью противоположными. Кроме того, выражение (15), по существу, не является точной формулой, а скорее представляет собой интерполяционную качественную оценку. В работах Кенкре и Данлапа ^{80,81} предпринята попытка получить более строгое выражение для μ и дополнительно учесть эффекты беспорядка (через флуктуацию энергетических уровней, но не флуктуацию вероятностей перескока из-за геометрических факторов). При этом функциональная зависимость подвижности носителей заряда от концентрации для системы ТТА-ПК получается несколько иная (рис. 7, пунктирная кривая), однако столь же хорошо согласующаяся с экспериментом, как и в работе ⁷⁴. Кроме того, в работах ^{80,81} считалось, что для всех исследованных молекулярно допированных систем реализуется неадиабатический поляронный транспорт, свойственный органическим системам, так что никакого перехода к адиабатическому транспорту в системе ТТА-ПК не происходит. Авторы ^{80,81} описали с помощью своей модели и экспериментальные данные для системы ТФД-ПК. Однако предложенная модель не может достаточно хорошо описать систему ДЭГ-ПК, для которой энергия активации не зависит от ρ .

Проведенное в работах ^{80,81} уточнение поляронной модели не смогло избавить ее от исходного недостатка — значения J получаются слишком большими (того же порядка, что и в работе ⁷⁴). В работе ⁸¹ подчеркивается, что даже в органических кристаллах, где расстояние между молекулами меньше, чем в молекулярно допированных полимерах, величины J по крайней мере на порядок меньше следующих из модели. Кроме того, Басслер ¹⁴ справедливо указывает, что выводы Шайна и сотр. ⁷⁴ о переходе между адиабатическим и неадиабатическим режимами транспорта основаны на предположении о безусловной справедливости аррениусовской зависимости подвижности от температуры [см. выражение (2)], что в последнее время подвергается сомнению. Это предположение приводит, например, к тому, что из данных ⁷⁴ следует, что предэкспоненциальный множитель в уравнении (15) достигает величин $100 \text{ см}^2 \cdot \text{B}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ и выше, а это слишком много для прыжкового механизма подвижности.

В недавней работе ⁸² предпринята еще одна попытка сделать выбор между поляронной и гауссовой моделями на основании влияния малых добавок метилфенилгидразона диэтиламинобензальдегида (ДЭМФГ или DEMPH) на транспорт дырок в системе ДЭГ-ПК. Транспортный уровень в ДЭМФГ расположен чуть ниже соответствующего уровня в ДЭГ, поэтому в работе ⁸² высказано предположение, что в рамках гауссовой модели малая добавка ДЭМФГ будет приводить лишь к небольшому уширению распределения (7), тогда как в рамках поляронной модели молекулы ДЭМФГ играют роль мелких ловушек. По мнению авторов ⁸², измеренное ими увеличение энергии активации может быть объяснено только с помощью поляронной модели. Мы считаем, что столь однозначного вывода делать нельзя, поскольку появление примесных уровней в области низких энергий чрезвычайно существенно для транспорта носителей зарядов в гауссовой модели при $\sigma/T \gg 1$ (см. выше). Мы полагаем, что предположение о том, что небольшая добавка ДЭМФГ приводит лишь к эффективному уширению распределения (7) не соответствует сути гауссовой модели.

Таким образом, в настоящее время невозможно представить однозначные доводы в пользу обнаружения перехода от адиабатического поляронного транспорта к неадиабатическому при увеличении ρ . То же самое мы вынуждены сказать и о возможности реализации поляронного механизма вообще. Дело в том, что основной недостаток поляронной модели (по крайней мере в ее сегодняшнем варианте) состоит в полной невозможности описать экспериментально наблюдаемую полевую зависимость подвижности. В поляронной модели⁷⁹

$$\mu \propto F^{-1} \operatorname{sh} \left(\frac{e\rho F}{2T} \right), \quad (18)$$

что никак не соответствует экспериментальной зависимости (4). Мы считаем, что воспроизведение полевой зависимости подвижности является решающим тестом на справедливость каждой модели транспорта зарядов. Действительно, температурная зависимость подвижности в большинстве используемых моделей имеет аррениусов или сходный с ним вид, а ограниченность доступного для измерений температурного интервала не позволяет однозначно различить даже зависимости типа (2) и (3). Различные концентрационные зависимости носят в значительной степени опосредованный характер, поскольку обычно требуют привлечения тех или иных экстраполяционных процедур.¹⁴ Кроме того, извлечение однозначной информации из концентрационных зависимостей препятствует то обстоятельству, что практически всегда приходится иметь дело с большими концентрациями допанта (10% и выше), когда разделение системы на транспортные центры и инертную среду становится совершенно условным. Фактически каждой конкретной концентрации допанта соответствует своя эффективная среда. В этих условиях полевая зависимость подвижности предоставляет уникальную возможность проверить выводы той или иной модели в относительно простом эксперименте, причем интервал изменения поля в недавних работах (см., например,²³) может превышать два порядка. Именно поэтому мы считаем, что невозможность корректного описания полевой зависимости подвижности является сильнейшим доводом против поляронной модели транспорта зарядов.

Стоит отдельно отметить группу работ Ванникова и сотр.,^{44,45,47} в которых была предпринята попытка применить теорию Маркуса⁸³ к описанию транспорта носителей зарядов в полимерах. Фактически это означает учет в поляронной модели взаимодействия носителя заряда как с внутримолекулярными колебаниями, так и с колебательными модами среды. В результате появляется возможность связать величину энергии активации транспорта зарядов с таким параметром среды, как статическая диэлектрическая проницаемость, и тем самым объяснить влияние добавок инертных полярных молекул типа *o*-динитробензола на различные характеристики транспорта. К сожалению, этот вариант поляронной модели страдает все тем же существенным недостатком: по-прежнему для полевой зависимости подвижности получается выражение (18).

3. Модель дипольных ловушек (транспортных центров)

Модель дипольных ловушек^{84–88} в настоящее время находится лишь на начальной стадии развития. Тем не менее полученные на ее основе результаты достаточно интересны. Эта модель была впервые предложена для объяснения полевой зависимости подвижности, которую гауссова и поляронная модели объяснить не могут. Впоследствии, однако, оказалось, что из нее следуют интересные выводы также и относительно температурной зависимости подвижности.

В основе модели лежит следующее предположение. Пусть величина подвижности определяется скоростью выхода носителя заряда из ловушки (транспортного центра). Такая ситуация может реализоваться, когда транспорт происходит,

например, путем перескоков носителей по системе относительно мелких ловушек, а скорость выхода носителей из транспортных центров определяет их концентрацию в подвижном «транспортном» состоянии. Фактически именно эта идея лежит в основе модели Пула – Френкеля,^{21,22} однако в ней дополнительно предполагается, что транспортные центры заряжены и в отсутствие носителя заряда. К сожалению, в подавляющем большинстве изученных матриц не может быть заряженных ловушек в сколько-нибудь заметной концентрации. Кроме того, как отмечено в работе²³, оцененное из модели Пула – Френкеля расстояние, на котором происходит выход носителя из заряженной ловушки (положение седловой точки потенциальной энергии, которая и определяет снижение энергии активации, см. рис. 3), в типичных для эксперимента полях (10^4 – 10^6 В·см⁻¹) составляет величину 50–400 Å, т.е. является нереально большим. Поскольку обычно транспортные центры представляют собой азотсодержащие ароматические соединения или группы, то они, как правило, обладают значительным дипольным моментом. Соответственно в работах^{84,85} было предположено, что влияние поля на скорость выхода носителя заряда из дипольной ловушки может объяснить экспериментально наблюдающиеся зависимости подвижности от напряженности поля. В простейшем случае это влияние можно оценить через снижение энергии активации выхода носителя под действием внешнего электрического поля (мы предполагаем, что носитель выходит из ловушки в окрестности, близкой к седловой точке, где энергия активации минимальна, поэтому не нужно производить усреднения по направлениям выхода носителя и можно не учитывать квантовые эффекты). Хорошо известно, что взаимодействие заряда с точечным диполем описывается выражением

$$V(\mathbf{r}) = \frac{e\mathbf{d}\mathbf{r}}{\varepsilon r^3} - e\mathbf{F}\mathbf{r}, \quad (19)$$

где $\mathbf{d}$ — дипольный момент ловушки. Это приводит к зависимости вида

$$\Delta E_0 \propto F^{2/3}, \quad (20)$$

и, следовательно, $\ln \mu \propto F^{2/3}$, что не согласуется с экспериментальными данными. Однако понижение энергии активации ΔE_0 зависит также от взаимной ориентации диполя и поля. Предполагая, что ориентирующее влияние поля на дипольный транспортный центр подобно таковому для свободного диполя, можно получить в результате усреднения по ориентациям диполя следующее выражение для подвижности:

$$\mu = \mu_0 \int_0^\pi \sin \alpha \exp \left(-\frac{E_0 + \Delta E_0(\alpha, F) - dF \cos \alpha}{T} \right) d\alpha,$$

Здесь

$$\Delta E_0(\alpha, F) = -e \left(\frac{dF^2}{\varepsilon} \right)^{1/3} G(\alpha), \quad (21)$$

$$\begin{cases} G(\alpha) \approx \alpha, & \alpha \rightarrow 0 \\ G(\alpha) \approx \frac{3}{2^{2/3}} [1 - (\pi - \alpha)^2/9], & \alpha \rightarrow \pi \end{cases},$$

где α — угол между векторами $\mathbf{d}$ и $\mathbf{F}$. В слабом поле вычисление дает

$$\ln \mu = \ln \mu_0 - \frac{E_0 - \beta_1 F^{2/3}}{T},$$

$$\beta_1 = \frac{3}{2} e \left(\frac{2d}{\varepsilon} \right)^{1/3}, \quad (22)$$

тогда как в сильном

$$\ln \mu = \ln \mu_0 - \frac{E_0 - \beta_2 F^{1/3}}{T},$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2} e^2 \left(\frac{1}{d\varepsilon^2} \right)^{1/3}. \quad (23)$$

Переход от (22) к (23) вызван ориентацией диполей во внешнем поле и происходит в области полей $F_i \approx 0.01 e^3 / \varepsilon d^2$. Таким образом, с ростом напряженности поля происходит переход от зависимости $\ln \mu \propto F^{2/3}$ к зависимости $\ln \mu \propto F^{1/3}$. В промежуточной достаточно широкой области полей полевая зависимость подвижности хорошо описывается выражением (4), причем

$$\beta = 0.36 \beta_{\text{PF}}. \quad (24)$$

Кроме того, расстояние между диполем и седловой точкой потенциала (19) равно 10–40 Å, что представляет достаточно разумное значение. Предпринятая в работе⁸⁵ попытка описать с помощью выражения (21) экспериментальные данные²³ привела к хорошему согласию теории и эксперимента, однако подгоночные значения параметров $d_{\text{opt}} = 18$ Д и $\varepsilon_{\text{opt}} = 7.5$ оказались слишком велики. Для исправления этого положения в работах^{86, 87} была предпринята попытка учесть динамику движения носителя заряда в ловушке в предположении, что движение стохастическое и может быть описано марковским управляющим уравнением вида

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \int_{E_{\min}}^{\infty} [K(E, E') P(E', t) - K(E', E) P(E, t)] dE' - k_d(E) P(E, t), \quad (25)$$

где $K(E, E')$ — вероятность перехода из состояния с энергией E' в состояние с энергией E в единицу времени, $P(E, t)$ — функция распределения по энергии заряда, связанного в ловушке, $k_d(E)$ — константа скорости распада связанного состояния заряда в ловушке, $E_{\min}$ — положение дна потенциальной ямы. Ядро $K(E, E')$ выбиралось в виде феноменологического ядра Бхатнагара, Гросса, Крука (БГК),⁸⁹ для которого в фазовом пространстве $\Gamma = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$ функция $K(\Gamma, \Gamma')$ имеет вид

$$K(\Gamma, \Gamma') = \nu \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') P_{\text{eq}}(\mathbf{p}), \quad (26)$$

где ν — характерная частота воздействия со стороны внешней среды, $\mathbf{r}$ — координата и $\mathbf{p}$ — импульс заряженной частицы, а $P_{\text{eq}}(\mathbf{p})$ — равновесная функция распределения по импульсам. Использование БГК-ядра предполагает, что каждое столкновение приводит к полной стохастизации по импульсам при неизменности пространственных координат. Это предположение выглядит интуитивно правдоподобным для случая эффективных столкновений с малой длительностью, поэтому БГК-ядро часто используется для анализа и моделирования динамики в различных системах.

Решение уравнения (25) проведено в работах^{86–88} двумя численными методами — прямым моделированием случайного блуждания носителя заряда в ловушке по энергиям методом Монте-Карло с вычислением константы скорости распада связанного состояния через обратное среднее время достижения порога распада и с помощью прямого нахождения квазистационарного решения уравнения (25), временное затухание которого и определяет скорость распада связан-

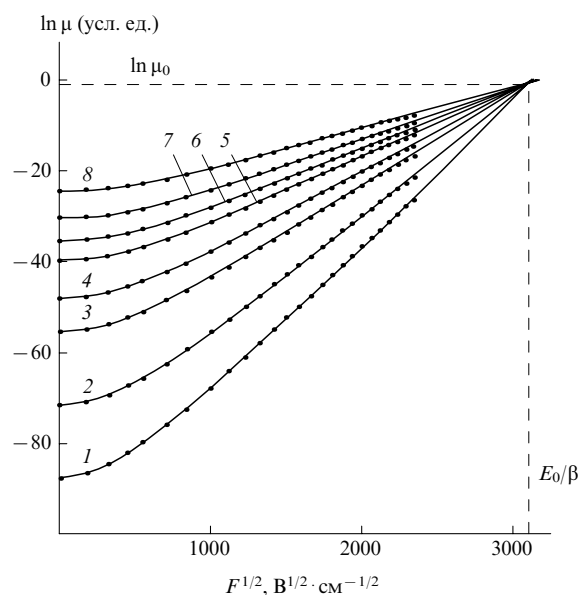


Рис. 9. Полевые зависимости подвижности при различных температурах.⁸⁸ T/E_0 : 0.01 (1), 0.012 (2), 0.015 (3), 0.017 (4), 0.02 (5), 0.022 (6), 0.025 (7), 0.03 (8). Расчет проведен при $E_0 = 0.8$ эВ, $T = 0.01 E_0$, $d = 5$ Д и $\varepsilon = 1$

ного состояния. Последний метод позволяет продвинуться в область низких температур, недоступную для метода Монте-Карло из-за экспоненциального возрастания времени счета. Оба метода дали хорошо согласующиеся результаты. Подвижность носителей вычислялась далее с помощью усреднения константы скорости $k_e(\alpha)$ по углу α , причем использовалось как хаотическое распределение диполей, так и распределение, входящее в формулу (21).

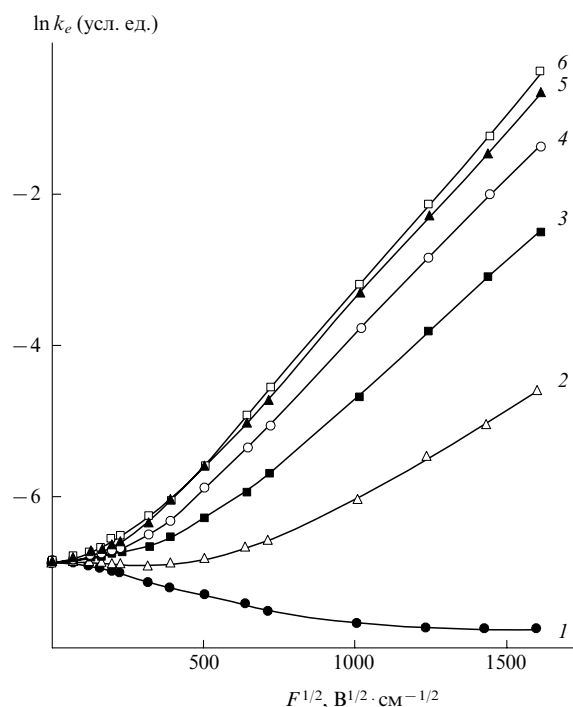


Рис. 10. Полевые зависимости константы скорости k_e при различных значениях угла α .⁸⁶ α , рад.: 0 (1), $\pi/5$ (2), $2\pi/5$ (3), $3\pi/5$ (4), $4\pi/5$ (5), π (6). Расчет проведен при $E_0 = 0.4$ эВ и $T = 300$ К, остальные параметры те же, что и на рис. 9

Расчет^{86–88} показал, что в области не слишком слабых полей полевые зависимости подвижности имеют типичный пул-френкелевский вид (рис. 9), причем вне зависимости от использованного распределения диполей по ориентациям. Это объясняется тем, что величина $\ln k_e(\alpha)$ линейно зависит от $F^{1/2}$ для достаточно сильных полей (рис. 10). Можно объяснить ослабление зависимости $\ln k_e(\alpha) \propto F^{2/3}$, следующей из оценки константы скорости, через уменьшение энергии активации. Дело в том, что поле F двояко влияет на движение носителя заряда в потенциальной яме. Наиболее сильный эффект — снижение энергии активации. Однако существует и второй эффект, заключающийся в ограничении пространственного движения частицы — включение ненулевого электрического поля превращает дальнодействующий дипольный потенциал в короткодействующий. Это приводит к тому, что при энергиях чуть ниже пороговой частица проводит значительно меньше времени в состоянии с малой кинетической энергией (что характерно для дальнодействующего потенциала), т.е. средняя кинетическая энергия частицы (носителя заряда) возрастает. При использованном нами механизме взаимодействия частицы с тепловыми флуктуациями окружения это ведет к увеличению скорости диссипации энергии частицы вблизи порога и, следовательно, к уменьшению величины $k_e(\alpha)$. Этот эффект наиболее ясно проявляется при $\alpha = 0$, когда снижения энергии активации не происходит, и в результате $k_e(0)$ убывает с ростом F .

При изучении температурной зависимости подвижности оказалось, что она имеет сложный характер, являясь аррениусовой при низких температурах и приближаясь к зависимости вида (3) при высоких (причем о высоких температурах можно говорить при $T/E_0 > 0.03$, рис. 11). Дополнительным подтверждением аррениусовой зависимости $\mu(T)$ может служить хорошее совпадение энергии активации с глубиной ловушки (зависящей от F).

Общая зависимость μ от F и T при не очень слабых полях может быть хорошо описана формулой Гилла – Пфистера (5) (см. рис. 9 и 11), причем из рис. 11 следует, что для грубой оценки температуры T_0 можно предположить

$$T_0 \approx 0.1 E_0. \quad (27)$$

Доводы в пользу того, что температура T_0 определяется только величиной E_0 , приведены в работе⁸⁸. Оценка (27) неплохо согласуется с экспериментальными данными (см.^{24, 39, 40, 90, 91}), особенно если принять во внимание ее приближенный характер. Из расчетов следует и другой интересный вывод: константа μ_0 из уравнения Гилла – Пфистера (5) приблизительно совпадает с предельной величиной подвижности при $T \rightarrow \infty$, причем последняя не зависит от F , тогда как формально из (5) следует, что

$$\mu(T \rightarrow \infty) = \mu_0 \exp\left(\frac{E_0 - \beta F^{1/2}}{T_0}\right). \quad (28)$$

При $F = 0$ из уравнений (27) и (28) вытекает, что уравнение (5) завышает предельную подвижность в $2 \cdot 10^4$ раз. Разумеется, оценка (27) весьма условна из-за малой точности, однако очевидно, что происходит ее завышение на несколько порядков. В связи с этим представляется необоснованным предположение зависимости (3) по сравнению с (2) на основании того, что зависимость (2) дает нереально большое значение подвижности при $T \rightarrow \infty$.^{15, 92} В то же время, с точки зрения модели дипольных ловушек предпочтительность выражения (2) или (3) носит весьма относительный характер. В зависимости от температурного интервала подвижность лучше описывать либо выражением (2), либо (3).

В завершение обсудим упоминавшееся ранее явление инверсии знака коэффициента b в полевой зависимости подвижности (4) при высокой температуре.^{15, 31–33} Формально, именно такое поведение следует из уравнения (5) при $T > T_0$. Модель дипольных ловушек в современном варианте не может объяснить такое поведение, что, вероятно, является ее серьезным недостатком. Тем не менее мы хотели бы обратить внимание на следующее обстоятельство. Формула Гилла – Пфистера выполняется с удовлетворительной точностью чуть ли не для всех исследованных систем, тогда как фактически инверсия знака экспериментально установлена всего лишь в нескольких случаях. Для подавляющего большинства соединений температура T_0 оказывается существенно выше температуры стеклования матрицы и поэтому экспериментально не достижима. Поэтому мы считаем, что на самом деле температура T_0 не имеет прямого отношения к инверсии знака коэффициента b в уравнении (4), а является лишь параметром, который описывает отклонение температурной зависимости подвижности от аррениусовской. С нашей точки зрения, инверсия знака b объясняется действием какого-то специфического и, видимо, редко реализующегося механизма. То же следует сказать о немонотонной зависимости подвижности от поля.^{13, 34} Такая зависимость представляет собой редкое исключение. Так ли это, или же указанные эффекты являются неотъемлемыми характеристиками транспорта зарядов в неупорядоченных органических матрицах — покажут только будущие исследования.

Модель дипольных ловушек естественным образом объясняет и влияние инертных полярных добавок на транспорт носителей заряда. Разумно предположить, что диполи

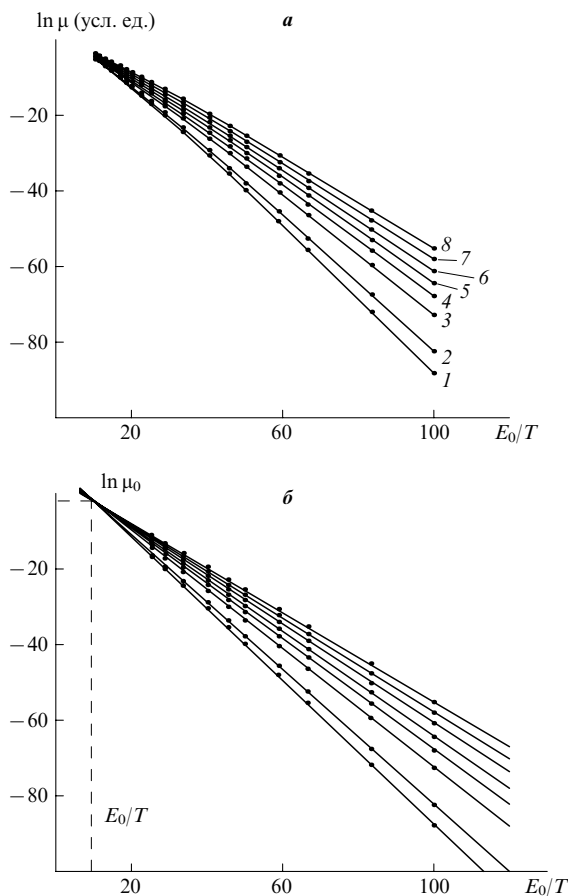


Рис. 11. Температурные зависимости подвижности (а) при различных значениях электрического поля,⁸⁸ и температурные зависимости (б), усредненные по методу наименьших квадратов (учитывались только температуры не более $0.05 E_0$). $E \cdot 10^{-5}$, В · см⁻¹: 0 (1), 2 (2), 7 (3), 10 (4), 12.5 (5), 15 (6), 17.5 (7), 20 (8). Все остальные параметры имеют те же значения, что и на рис. 9

допанта образуют с транспортными центрами агрегаты разнообразного состава и геометрии, при этом эффективный дипольный момент таких агрегатов варьирует в определенных пределах. По-видимому, дипольный момент агрегата прямо коррелирует с энергией связи носителя, так как электростатическое взаимодействие заряда с диполем вносит значительный вклад в суммарную энергию связи. Поскольку число носителей обычно мало по сравнению с числом ловушек, то транспорт зарядов определяется наиболее глубокими ловушками (т.е. ловушками с наибольшим дипольным моментом). Это приводит к уменьшению абсолютной величины подвижности из-за увеличения E_0 , но также и к увеличению β , поскольку с увеличением d усиливается дальнедействующее взаимодействие заряда с диполем, способствующее выходу носителя из ловушки.⁸⁸ Аналогичные соображения справедливы и для изменения дипольного момента собственно транспортного центра.

Заметим, что увеличение d при неизменной глубине ловушки приводит к увеличению μ из-за того же самого усиления вклада дальнедействия. Этот эффект позволяет объяснить интересное экспериментальное наблюдение:⁴⁵ подвижность носителей в системе полистирол–трифениламин после допирования *o*-динитробензолом падает в 320 раз, тогда как учет одного лишь изменения энергии активации должен был бы привести к уменьшению подвижности в $5 \cdot 10^4$ раз.

Характерным отличием модели дипольных ловушек от гауссовой и полярной моделей является существенно разная роль среды (полимерной матрицы). Две последних модели рассматривают полимерную матрицу фактически как нетранспортную среду, назначение которой удерживать транспортные центры на определенном, заданном концентрации, среднем расстоянии друг от друга, и которая влияет на транспорт лишь опосредованно, воздействуя на параметры центров. Транспорт же непосредственно по полимерной матрице исключается.

В модели дипольных ловушек определяющим является вывод носителя заряда из изолированного транспортного центра. В этом случае переход к соседнему центру предполагает стадию переноса по полимерной матрице. Данные по радиационно-индуцированной электропроводности полимеров показывают, что такой транспорт вполне способен обеспечить перенос носителя заряда на нужное расстояние. Известно, что радиационно-индуцированная электропроводность в полимерах, которая несомненно имеет электронную природу, имеет мгновенную и задержанную составляющие,^{93,94} причем именно мгновенная составляющая γ_m , определяемая дрейфом носителей заряда сразу после генерации до попадания в ловушку, имеет прямую связь с движением носителей в полимерной матрице между соседними транспортными центрами. Характеристикой мгновенной составляющей является константа K_m . При этом $\gamma_m = K_m R_0$, где R_0 — мощность дозы. Если γ_m измеряется в $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, R_0 — в $\text{Гр} \cdot \text{с}^{-1}$, то выполняется соотношение

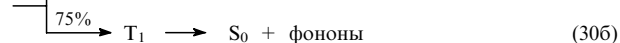
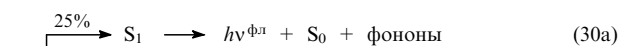
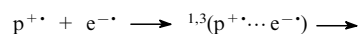
$$G\mu_0\tau_0 = 0.1 \frac{K_m}{g}, \quad (29)$$

где G — радиационно-химический выход носителей заряда на 100 эВ поглощенной энергии, μ_0 и τ_0 — подвижность носителя в свободном состоянии и время до его захвата глубокой ловушкой, $\mu_0\tau_0$ — удельный пробег, $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1}$; g — плотность полимера, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$. В органических веществах, включая полимеры, $G = 1$. Для поликарбоната, наиболее часто используемого в качестве полимерной матрицы в электронных транспортных слоях, $K_m = 1.6 \cdot 10^{-15} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Гр}^{-1}$, отсюда $\mu_0\tau_0 = 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$. Обычный интервал изменения F составляет 10^5 – $10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, т.е. носитель заряда проходит расстояние 16–160 Å до захвата глубокой ловушкой, тогда как среднее расстояние между транспортными центрами обычно равно 10–20 Å.

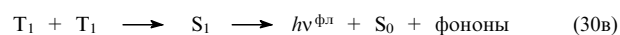
Модель дипольных ловушек в ее сегодняшнем варианте представляет собой всего лишь модель единичной ловушки, а не модель транспортного процесса как целого. Соответственно она не может претендовать на описание таких характеристик транспорта, как различные концентрационные зависимости и дисперсионные явления. Тем не менее при описании полевых и температурных зависимостей подвижности она оказалась в достаточно хорошем согласии с экспериментом.

IV. Электролюминесцентные полимерные слои

В последние годы одним из ведущих прикладных направлений в исследовании транспорта носителей заряда в полимерных системах стало изучение излучательной рекомбинации и создание плоских гибких полимерных диодов, испускающих свет при приложении разности потенциалов.^{4,95,96} Основным элементом такого электролюминесцентного диода служит полимерная пленка, помещенная между двумя электродами, из которых катод инжектирует электроны, а анод — носители *p*-типа. В качестве катода применяют металлы с низкой работой выхода (ϕ) — Al, In, Ca или Mg, а в качестве инжектирующего дырки анода — соединения, обладающие большим сродством к электрону — $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ (ИТО), полианилиновую (ПАН) пленку в форме проводящей эмиральдиновой соли (благодаря допированию кислотой)^{97,98} или олиготиофен.⁹⁹ При приложении напряжения инжектированные электроны и дырки движутся от противоположных электродов и при встрече рекомбинируют с излучением света.



В соответствии с мультиплетностью состояний S_1 и T_1 25% встретившихся в реакции (30) зарядов рекомбинируют через синглетно-возбужденное состояние, а 75% — через триплетное.¹⁰⁰ Электрофосфоресценция не обнаружена в изученных диодах. Триплетные экситоны T_1 , как будет показано ниже, дают вклад в ЭЛ в результате протекания реакции (30в) в конкурирующих процессах.



В настоящее время разрабатываются системы двух типов. Первый тип представляют однослойные одно- или многокомпонентные системы. В однокомпонентных системах используют полимеры, имеющие сопряженные связи, в которых осуществляется одновременно транспорт зарядов и эмиссия света (ПФВ и его производные,^{4,95,97,98,101–107} поли-3-алкилтиофены,^{100,108,109} поли-*n*-фенилен,¹¹⁰ полиалкилфлуорены¹¹¹ и др.). В качестве примера однослойной многокомпонентной системы можно привести композицию, состоящую из матрицы ПММА и растворенных в ней производного трифенилдиамин (ТФД, см. рис. 1), ответственного за транспорт дырок, и аллюмоорганического комплекса (Alq_3), обеспечивающего транспорт электронов и ответственного за эмиссию света.¹¹² Энергетическая схема процессов, протекающих в однослойных системах, представлена на рис. 12, а, б. Здесь ϕ_1 и ϕ_2 работы выхода электронов из анода и катода соответственно; I_n и E_n — потенциал ионизации и сродство к электрону полимерного слоя в твердой фазе (соответственно расстояние от вакуумного уровня до верхнего края валентной зоны E_v и до нижней границы зоны проводимости E_c). При этом $h\nu^{\text{фл}} \simeq I_n - E_n$. В ПФВ значение I_n равно 6.2 эВ и $E_n = 2.5$ эВ.¹¹³ Интенсивность ЭЛ опреде-

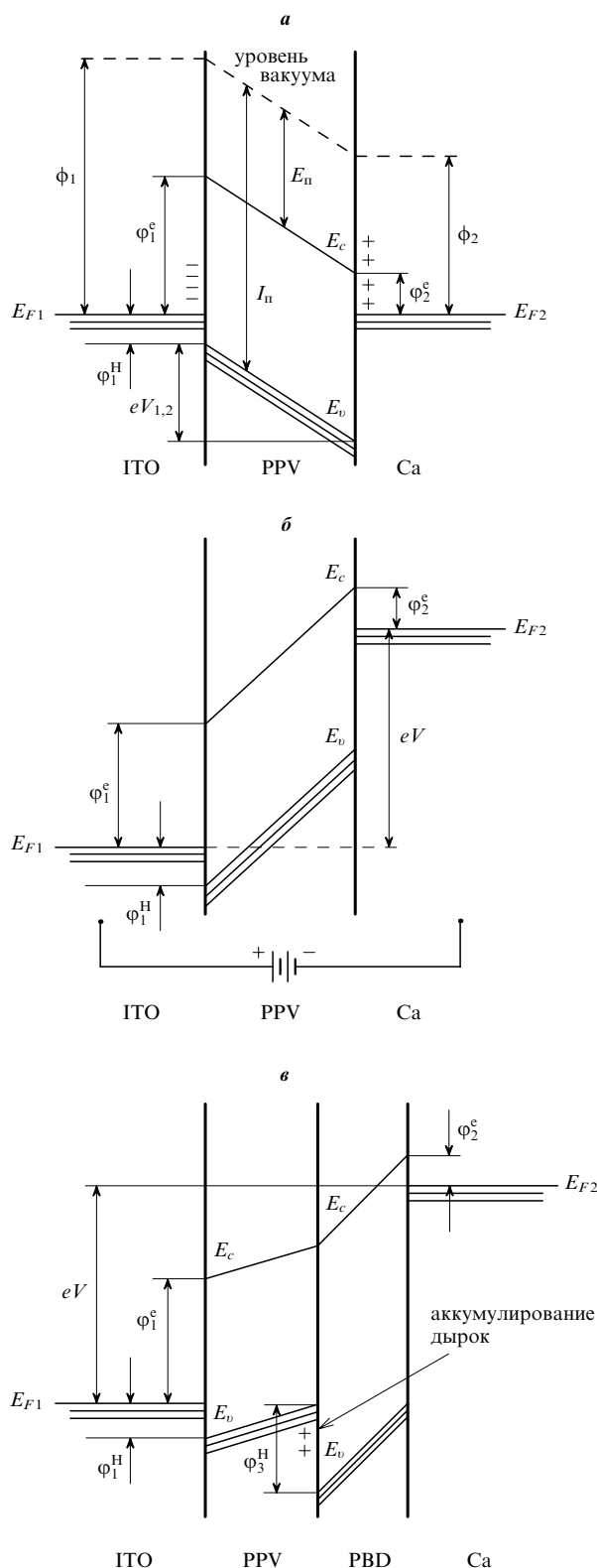


Рис. 12. Энергетическая схема процессов, протекающих в однослойных (а, б) и двухслойных (е) электролюминесцентных диодах (пояснения к рисунку см. в тексте).

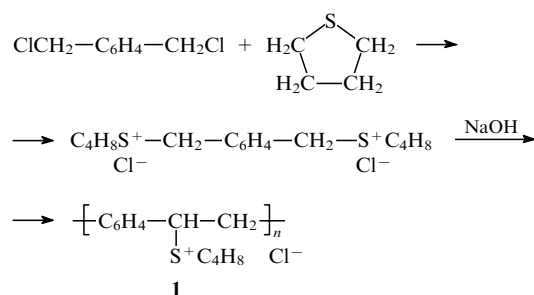
Приложена разность потенциалов $V = 0$ (а), V (б, е)

ляется эффективностью излучательного канала рекомбинации, энергетическими барьерами, которые преодолевают электроны и дырки при инжекции, а также транспортом электронов и(или) дырок, обеспечивающим их встречи в полимере.

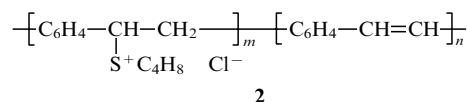
К системам второго типа относятся структуры, состоящие из двух (или более) полимерных слоев (см. рис. 12, е), один из которых (ПФВ) ответствен за транспорт дырок, а второй [ПММА, содержащий 2-(4-бифенил)-5-(4-трет-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазол (ФБД, или PBD)] — за транспорт электронов.^{104, 114–117} В этих системах эмиссия света происходит из области контакта слоев.^{104, 114–117} Созданы также структуры (см. ниже), в которых полимерный транспортный слой контактирует с напыленной пленкой низкомолекулярного соединения. Подробно процесс перехода электронов через межслойные границы обсуждается в разделе V.

1. Электролюминесценция производных ПФВ

В распространенном методе синтеза ПФВ сначала получают его предшественник из α, α' -дихлор- n -ксилола в форме полиэлектролита **1**, например, по реакции с тетрагидротиофеном (ТГТ).¹¹⁸

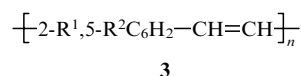


Полимер **1** неустойчив, и при продолжительном хранении или при повышенных температурах (160–300°C) в нем образуются сопряженные фениленилиновые участки цепи.

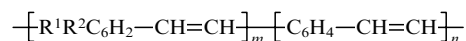


Полимер **2** полностью преобразуется в ПФВ в результате выдерживания в вакууме при 300°C в течение нескольких часов.¹¹⁸

Если при синтезе применяют замещенные α, α' -дихлор- n -ксилола — $\text{ClCH}_2-2-\text{R}^1, 5-\text{R}^2\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ (R^1 и $\text{R}^2 = \text{CH}_3\text{O}$, NO_2 или другие группы), то получают производные ПФВ



или сополимеры строения

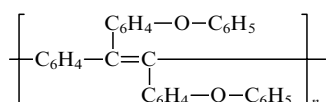


Как будет показано ниже, ПФВ характеризуется слабой ЭЛ и при создании диодов используют, как правило, полимер **2**. Поскольку процесс преобразования полимера **2** в ПФВ продолжается и в готовом диоде, трудно контролировать степень превращения ненасыщенных звеньев в ПФВ. Это может быть причиной значительного разброса в характеристиках ЭЛ, полученных в разных работах. В разброс экспериментальных результатов вносят вклад также изменения в области барьера Шоттки, обусловленные взаимодействием материала катода, например Ca, с серосодержащей примесью, которая выделяется в ходе преобразования полимера **2** в ПФВ.¹¹⁹

Положение полосы ЭЛ определяется в основном размерами системы сопряженных связей, а также строением боковых заместителей в полимерной цепи или другими факто-

рами, определяющими положение энергетических уровней частиц, участвующих в реакциях (30). Оптическое поглощение пленки ПФВ лежит в области энергий выше 2.4 эВ и имеет максимум в области $\sim 3.0\text{--}3.2$ эВ (410–390 нм).^{118–120} Длинноволновый порог оптического поглощения полимеров 3 батохромно смещается при введении донорных заместителей от ~ 2.4 эВ в ПФВ ($R^1 = R^2 = H$) до 2.18 эВ, если R^1 и $R^2 = OCH_3$; и до ~ 2.1 эВ, если R^1 и $R^2 = O-(CH_2)_7-CH_3$, $R^1 = O-CH_2-CH(CH_2CH_3)-C_4H_9$, $R^2 = O-CH_3$; или $R^1 = R^2 = O-(CH_2)_5-CH_3$.¹²¹ Для олигомерных аналогов производных ПФВ ($n = 3$) обнаружено гипсохромное смещение спектра при введении акцепторного заместителя ($R^2 = NO_2$).

Как правило, спектры ЭЛ совпадают со спектрами фотолюминесценции (ФЛ) полимеров. Сходство спектров объясняется тем, что промежуточной стадией в обоих случаях является образование экситона и в излучательных переходах участвуют одни и те же возбужденные состояния. В качестве примера на рис. 13 приведены измеренные при комнатной температуре спектры фотолюминесценции поли[1,4-фенилен-1,2-ди(4-феноксифенил)винилена] ДФОФ–ПФВ



и спектры электролюминесценции, измеренные в ячейке ИТО/ПАН/ДФОФ–ПФВ/Ал при приложении напряжения 10–20 В. Видно, что спектры ЭЛ и ФЛ лежат в одной области (450–650 нм) и в отсутствие добавки имеют максимум при длине волны ~ 530 нм (2.34 эВ).⁹⁸ Изменения в спектрах при введении *o*-ДНБ обсуждаются ниже. В подобных ячейках яркость ЭЛ пропорциональна плотности тока, протекающего в образце при приложении напряжения. В резуль-

тате нагревания образца при высоких плотностях тока обнаруживается смещение спектра ЭЛ в коротковолновую область.¹⁰⁵

2. Фотолюминесценция производных ПФВ

Спектры возбуждения и излучения флуоресценции ПФВ по форме совпадают со спектрами *транс,транс*-1,4-дистирилбензола $C_6H_4(CH=CHC_6H_5)_2$,^{123, 124} биспропилстильбена¹²⁴ $C_3H_7-(C_6H_4-CH=CH)_2-C_6H_4-C_3H_7$ или других олигомерных аналогов строения $H-(C_6H_4-CH=CH)_n-C_6H_5$, $n = 3\div 7$ (см.^{125, 126}). Во всех соединениях спектр ФЛ имеет четко выраженную тонкую структуру. Энергия $S_1 \rightarrow S_0$ 0–0-перехода (ΔE), измеренная по спектрам флуоресценции в замороженных до 6 К растворах олигомерных аналогов ПФВ, зависит от размеров системы π -сопряжения (n) и соответствует модели потенциального ящика Куна^{122, 125–127}

$$\Delta E = \Delta E_\infty + \frac{\text{const}}{n}. \quad (31)$$

Анализ спектров оптического поглощения растворов полифенилфениленвинилена (ПФФВ)



в ходе окисления полимера (при контакте с $SbCl_5$) показал,¹²⁷ что по мере расходования полимера в результате его перехода в окисленную форму максимум оптического поглощения гипсохромно смещается (от $25 \cdot 10^3$ до $30 \cdot 10^3$ см⁻¹). Такие изменения, свидетельствующие о неоднородном уширении спектров, по мнению авторов¹²⁶, обусловлены невырожденным основным энергетическим состоянием, т.е. слабым обменным взаимодействием совокупности сегментов полимера с различной эффективной длиной системы сопряженных связей. В этом случае неоднородное уширение спектра вызвано вкладом оптических переходов сопряженных сегментов, различающихся величиной n [см. формулу (31)]. В первую очередь окисляются сопряженные сегменты наибольшей длины, поскольку они имеют наименьший потенциал ионизации. Это приводит к снижению оптической плотности на длинноволновом крае поглощения исходного полимера и к появлению трех полос оптического поглощения окисленной формы. По мере окисления в реакцию начинают вступать все более короткие полимерные цепи (n уменьшается), что и проявляется в постепенном гипсохромном смещении спектров как исходного полимера, так и продуктов окисления.

Сопоставление энергий ΔE в полимерах и олигомерных аналогах с известными n позволило оценить по формуле (31) максимальную длину системы сопряженных связей в полимерах, которая составляет $n \simeq 5\div 7$ в ПФФВ и ~ 10 в ПФВ.^{122, 126, 127} Значение $n \simeq 4$ получено для средней длины сопряжения в ПФФВ,^{127, 128} а также других производных ПФВ,¹²⁸ что объяснено неплоским строением полимерной цепи. Предполагается,¹²⁷ что вследствие слабого обменного взаимодействия при фотовозбуждении образуется экситон Френкеля, делокализованный в пределах отдельной сопряженной области. В процессе хаотического движения (спектральной диффузии) экситон постепенно теряет энергию и перемещается на все более протяженные области эффективного сопряжения, поэтому излучательные переходы происходят с большей вероятностью из областей с наибольшим n .

Этому представлению соответствует установленная для ПФВ и ПФФВ независимость максимума спектра излучения флуоресценции от энергии возбуждающего света ($h\nu^{\text{ex}}$), если $h\nu^{\text{ex}} \geq h\nu^{\text{loc}}$, где $h\nu^{\text{loc}}$ зависит от морфологии полимера и лежит в области 2.5–2.36 эВ [$\nu^{\text{loc}} \sim (20.2\text{--}19) \cdot 10^3$ см⁻¹] (см.^{126, 129}). При снижении ν^{ex} в область ниже ν^{loc} при 6 К обнаруживаются однородно уширенные резонансные излу-

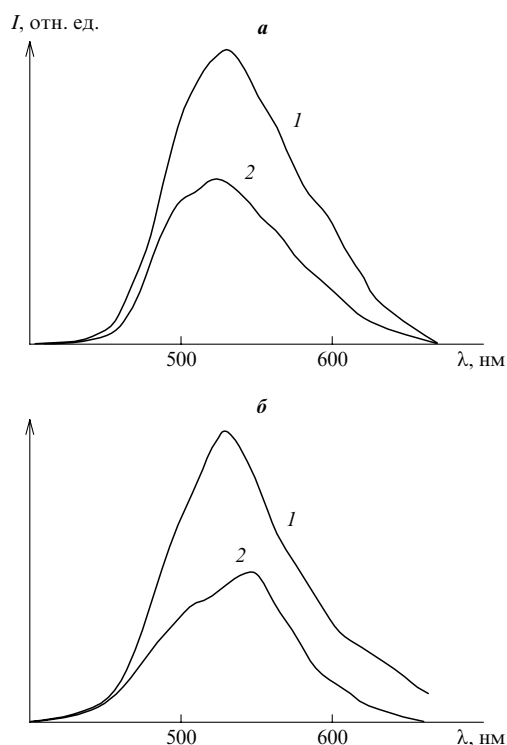


Рис. 13. Спектры фотолюминесценции (а) слоя ДФОФ–ПФВ ($\lambda^{\text{ex}} = 370$ нм) и электролюминесценции (б) слоя ДФОФ–ПФВ в ячейке ИТО/ПАН/ДФОФ–ПФВ/Ал ($V = 12$ В) в отсутствие (1) и при введении *o*-ДНБ до 10 вес. % (2)

чительные переходы, обусловленные локальным возбуждением наиболее протяженных π -сопряженных сегментов.^{126, 129} Поскольку диффузия такого низкоэнергетического экситона затруднена, то поглощает и излучает свет один и тот же фрагмент. Для этого случая установлена зависимость смещения между максимумами спектров возбуждения и излучения ФЛ (стоксова сдвига) от степени упорядоченности полимерных цепей. Это позволило заключить, что стоксов сдвиг определяется не электрон-фононным взаимодействием, как было предположено ранее,¹²⁶ а изменением конформации полимерной цепи в фотовозбужденном состоянии.¹²⁹ Величина стоксова сдвига составляет 500 см^{-1} (0.062 эВ) в ПФФВ, но зависит от степени превращения полимера **2** в сопряженный ПФВ и снижается от $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ при $n \simeq 10$ (см.¹²⁵) до нуля при $n \simeq 20$ (см.¹²⁹). В высокоориентированных кристаллах ПФВ стоксов сдвиг близок к нулю,¹³⁰ а синглетное возбуждение распространяется более чем на семь звеньев цепи. Это послужило основанием для заключения, что электронное возбуждение в упорядоченном кристаллическом ПФВ соответствует типу экситона Ванье.¹³⁰

Квантовый выход ФЛ в 1,4-дистирилбензоле при комнатной температуре составляет $\sim 94\%$.^{120, 124} Он значительно снижается при переходе к полимерным аналогам и в ПФВ по разным оценкам составляет $\leq 0.1\%$ (см.^{120, 123}) при комнатной температуре и $\sim 4 \div 0.4\%$ в области $10\text{--}293 \text{ К}$ соответственно.¹²⁴ Разделение основных π -сопряженных цепей введением объемных боковых заместителей при переходе к ПФФВ приводит к увеличению квантового выхода в температурном интервале $10\text{--}293 \text{ К}$ до $20\text{--}10\%$, а при дальнейшем разбавлении ПФФВ в поликарбонате — до $32\text{--}25\%$. На этом основании авторы предполагают конкуренцию излучательной и безызлучательной рекомбинации. Безызлучательная гибель экситонов обусловлена их захватом хаотически распределенными ловушками, которые образуются при взаимодействии основных π -сопряженных цепей полимера. Вследствие увеличения скорости миграции экситона при повышении температуры возрастает эффективность его захвата этими ловушками.

Спектры ЭЛ и ФЛ полифениленвинилена лежат в области $\sim 2.6 \div 1.8 \text{ эВ}$ с максимумом при $\sim 2.1 \div 2.4 \text{ эВ}$.^{105, 108} и имеют сходную тонкую структуру с разрешением $\sim 0.16 \text{ эВ}$.¹²⁰ Однако в частично сопряженном полимере **2** с сегментами, содержащими насыщенный предшественник ПФВ, отмечена¹¹⁸ неполная идентичность спектров излучения ФЛ и ЭЛ, в частности, различаются относительные интенсивности полос тонкой структуры. Предположительно различие обусловлено тем, что за ФЛ и ЭЛ ответственны различные участки полимерной цепи.¹¹⁸ Основной вклад в ФЛ вносят участки с высоким содержанием несопряженных сегментов, так как на сопряженных участках эмиссия тушится преимущественно в результате безызлучательной рекомбинации. В случае же ЭЛ, по мнению авторов¹¹⁸, противоположные заряды имеют возможность сблизиться на достаточное для рекомбинации расстояние главным образом на сопряженных участках, в которых носители заряда имеют наибольшую подвижность.

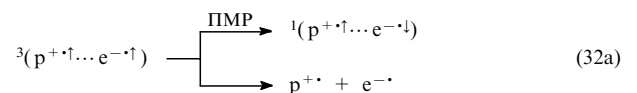
С этими представлениями согласуются результаты, полученные при измерении ЭЛ и ФЛ в ДФОФ–ПФВ. Как показано на рис. 13, при добавлении в полимер *o*-ДНБ, который увеличивает подвижность дырок,⁴² снижается интенсивность как ЭЛ, так и ФЛ, следовательно, *o*-ДНБ является тушителем синглетного возбуждения полимера. Снижение интенсивностей сопровождается гипсохромным смещением максимума спектра ФЛ и батохромным смещением максимума спектра ЭЛ (см. рис. 13). Такие изменения могут быть объяснены на основе представления о неоднородном уширении спектра. Смещение ФЛ в коротковолновую область, по-видимому, связано с преимущественным взаимодействием с образованием КПЗ тушителя с наиболее протяженными

участками π -сопряжения, как обладающими наименьшим I_n . Батохромное смещение максимума спектра ЭЛ может быть обусловлено одновременным ростом подвижности носителей заряда при введении *o*-ДНБ и, как следствие, относительным увеличением времени их пребывания в областях с наиболее развитой системой сопряженных связей.

Судя по опубликованным данным, ЭЛ и ФЛ различаются временными характеристиками. Действительно, при приложении наносекундных импульсов напряжения к пленке ПФВ обнаружен спад ЭЛ, который может быть представлен двумя экспонентами с характеристическими временами < 11 и 60 нс .¹⁰⁵ Медленная составляющая определяется искажением формы электрического импульса RC -постоянной образца, а быстрая — собственным процессом ЭЛ, что указывает на возможность изготовления быстродействующих ЭЛ-устройств при оптимизации их геометрии. Важным результатом импульсных измерений явилась обнаруженная пропорциональность между плотностью тока и яркостью ЭЛ вплоть до таких высоких плотностей, как $10 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. Отсутствие ограничений, связанных с геометрией образца, позволяет измерить ФЛ в пикосекундном диапазоне. Спад ФЛ также характеризуется двумя составляющими. На начальном участке интенсивность ФЛ снижается в 2.7 раза в ПФВ и ПФФВ при 10 К за ~ 135 и 430 пс соответственно, а при комнатной температуре за ~ 70 и 120 пс . После разбавления ПФФВ поликарбонатом это время увеличивается до 780 пс и перестает зависеть от температуры. Медленная составляющая имеет характеристическое время $1.1\text{--}1.4 \text{ нс}$,¹²⁴ которое совпадает со значением 1.3 нс , измеренным в 1,4-дистирилбензоле.

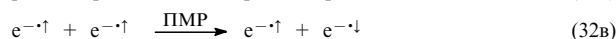
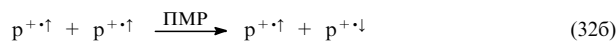
3. Роль спиновых состояний в электролюминесценции

Сведения об электронных процессах, которые сопровождают протекание реакций (30) в ЭЛ-диодах на основе ПФВ и его производных, были получены путем измерения электропроводности (σ) и ЭЛ,¹³¹ а также ФЛ^{131, 132} в условиях парамагнитного резонанса участвующих в процессе частиц (электронов, дырок, триплетно-возбужденных состояний). Эти характеристики были измерены при 20 К в диодах, помещенных в резонатор ЭПР-спектрометра, при сканировании магнитного поля в области разрешенных ($\Delta m_s = 1$, $g \sim 2$) и запрещенных ($\Delta m_s = 2$, $g \sim 4$) спиновых переходов. Увеличение интенсивности ФЛ сопровождается появлением узкого сигнала ($\Delta H_{1/2} = 13 \text{ Гс}$) с g -фактором, равным 2.0023 . В условиях парамагнитного резонанса нарушается больцмановское распределение заселенности зеemanовских уровней в результате переориентации спинов и увеличивается доля заряженных частиц, для которых становится разрешенной по спину рекомбинация зарядов (30а).



Авторы¹³¹ предполагают, что увеличение ФЛ в условиях резонансного изменения ориентации спинов обусловлено участием в реакции (30а) триплетных пар $^3(p^{+\cdot} \cdots e^{-\cdot})$, которые, как показано на схеме (32а), в условиях запрета по спину в отсутствие резонанса преимущественно распадаются на свободные носители тока, ответственные за фотопроводимость.¹³³ На узкий сигнал наложен широкий спектр от 2600 до 4200 Гс увеличения интенсивности флуоресценции, обусловленный реакциями триплетных экситонов T_1 . Появление этого спектра свидетельствует о том, что в условиях парамагнитного резонанса возрастает вероятность протекания реакции (30в) в конкурирующих [(30в) и (30г)] процессах.^{131, 132} По этой причине возрастает ФЛ также и в области запрещенных переходов с $\Delta m_s = 2$, $g = 4.07$.

В отличие от ФЛ, обнаружено снижение электропроводности σ и яркости ЭЛ в области резонансных спиновых переходов с $\Delta m_s = 1$. Эффект обусловлен тем, что в системе в равновесии с однозарядными могут существовать двухзарядные бесспиновые частицы (в зависимости от принятой модели их обозначают как ПФВ²⁻ и ПФВ²⁺)^{122, 125–127} или биполяроны bp^{++} и bp^{--} (см.^{121, 131, 132}). В результате переориентации спинов при резонансе по схемам (32б), (32в) должна возрастать вероятность образования двухзарядных частиц (32г).



По представлению авторов¹³¹ биполяроны характеризуются значительно меньшей подвижностью, чем однозарядные носители тока, поэтому снижение σ и ЭЛ в условиях парамагнитного резонанса рассматривается как подтверждение протекания прямых реакций (32г). В области запрещенных переходов ($\Delta m_s = 2$) обнаруживаются резкие различия в ходе зависимостей ЭЛ и σ от магнитного поля. Обе зависимости демонстрируют два резонансных перехода триплетных экситонов (низкопольный при 1.61 и высокопольный при 1.63 кГс). Если величина σ в результате обоих переходов увеличивается, то сигнал ЭЛ снижается в области 1.61 кГс и увеличивается при 1.63 кГс. В соответствии с реакцией (30а) 75% заряженных частиц при взаимодействии образуют триплетные возбужденные состояния. Увеличение ЭЛ обусловлено, как и в случае ФЛ, увеличением вероятности протекания процесса (30в) в условиях ПМР. Предполагается, что низкопольные триплетные экситоны, имеющие резонанс при 1.61 кГс, более локализованы, чем высокопольные, и процесс (30в) с их участием протекает в непосредственной близости от поверхности катода. Образующийся синглет S_1 при взаимодействии с поверхностью электрода либо безызлучательно дезактивируется, либо с большой скоростью распадается на p^+ и e^- с разрядом p^+ на электроде. Это и приводит к снижению ЭЛ и увеличению σ в условиях резонанса при 1.61 кГс.¹³¹

Таким образом, из приведенного выше рассмотрения следует, что производные ПФВ характеризуются, как правило, преимущественной подвижностью дырок, и реакция (30а) протекает в приэлектродном пространстве у отрицательно заряженного электрода. Серьезными проблемами являются снижение скорости прямого разряда дырок на этом электроде, выравнивание концентраций электронов и дырок, инжектированных в слой, а также ограничение дезактивации возбужденных состояний S_1 из-за взаимодействия с электродом.

4. Квантовая эффективность электролюминесценции

Квантовая эффективность η электролюминесценции, которая оценивается как отношение числа фотонов $h\nu_{\text{ФЛ}}$, возникающих по реакциям (30), к числу инжектированных зарядов, зависит от механизма движения заряженных частиц, а также, как и в случае ФЛ, от факторов, влияющих на дезактивацию возбужденных состояний.

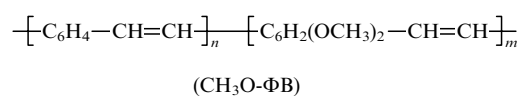
Установлено,¹¹⁸ что яркость ЭЛ в ячейке ИТО/полимер 2/кальций зависит от степени превращения насыщенного серосодержащего предшественника **1** в π -сопряженный ПФВ, т.е. определяется температурой и продолжительностью прогрева предшественника в процессе синтеза ПФВ. Квантовая эффективность составляет $\sim 0.08\%$, если полимер **1** был прогрет в течение двух часов при 140°C. В результате повышения температуры двухчасовой обработки эффективность η

сначала возрастает до максимального значения 0.75% при 160°C, а затем вновь снижается до $\sim 0.05\%$ при 300°C. Увеличение продолжительности прогрева при 300°C до 20 ч приводит к дальнейшему снижению η до $\leq 0.003\%$. Интенсивность ФЛ имеет подобную зависимость от температуры и продолжительности обработки. Значительное снижение интенсивностей ФЛ и ЭЛ при увеличении длины системы сопряженных связей авторы^{118, 120} связывают с соответствующим увеличением скорости диффузии экситонов и подвижности носителей заряда, в результате чего возрастает вероятность их перемещения к местам, ответственным за безызлучательную рекомбинацию.

Проведен анализ зависимости подвижности дырок от степени термического превращения в π -сопряженный ПФВ полимера **1** или других предшественников, в которых вместо $S^+(C_4H_8)Cl^-$ -группы использованы хлор, диметил- или диэтилсульфид, а также метокси- или бутоксигруппа.¹³⁴ Во всех полимерах, полученных этим методом, независимо от степени превращения подвижность дырок более чем на два порядка превышает подвижность электронов. Несмотря на значительную невоспроизводимость результатов, в целом наблюдается увеличение подвижности дырок при увеличении числа сопряженных сегментов в полимере **2**, которая, однако, снижается как при продолжительном хранении образцов при комнатной температуре, так и в результате обработки предшественника при температурах выше 150°C.

Не удалось зарегистрировать сквозное движение носителей заряда через пленку полимера с высокой степенью сопряжения, полученного в результате двухчасовой обработки **2** при температуре 250°C.¹³⁴ Показано, что по мере повышения температуры обработки увеличивается дисперсия времен пролета носителей заряда через образец. Полученные результаты авторы объяснили тем, что в результате обработки при 150°C образуется полимер **2**, в котором размер областей π -сопряжения включает 2–3 фениленвиниленовые единицы. К этому полимеру, как следует из раздела II, применима прыжковая транспортная модель, характерная для многих аморфных полимеров, содержащих изолированные транспортные центры. По мере увеличения степени конверсии полимера **2** в ПФВ увеличиваются как размеры системы сопряженных связей, так и дисперсия размеров областей непрерывного π -сопряжения. В результате возрастает дисперсия времен пролета через транспортный слой, поскольку наиболее длинные π -сопряженные сегменты, имеющие наиболее низкие потенциалы ионизации, являются ловушками для дырок. Кроме этого, сегменты с большим n имеют тенденцию к образованию кристаллических доменов, включение которых в аморфный полимер приводит к дополнительному увеличению дисперсии времени пролета дырок.¹³⁴

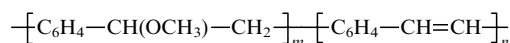
При переходе к сополимеру фениленвинилена (ФВ) и 2,5-диметокси-*n*-фениленвинилена (CH_3O -ФВ)¹⁰² спектр ЭЛ не изменяется по сравнению с ПФВ, а квантовая эффективность возрастает более, чем в 30 раз и достигает 0.3% при $m:n = 1:9$ в структуре ИТО/сополимер/Al. Авторы отмечают, что в результате изменения соотношения $m:n$ подбором компонентов при синтезе полимера удалось увеличить квантовую эффективность до значения $\eta > 1\%$.



Излучение ФЛ этого сополимера характеризуется двумя спектрами с максимумами при 555 и 608 нм, обусловленными раздельным излучением участков ФВ и CH₃O-ФВ. В отличие от ЭЛ, интенсивность ФЛ снижается при переходе от ПФВ к сополимеру. По мере увеличения отношения $m/(m+n)$ от 0 до 0.33 интенсивность ФЛ снижается примерно в 8 раз и принимает постоянное значение, характерное

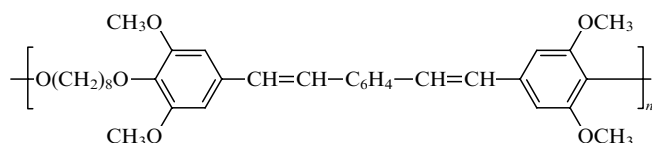
для $\text{CH}_3\text{O}-\text{ФВ}$ ($n = 0$).¹³⁵ Авторы предполагают, что тушение ФЛ в сополимере обусловлено фотодиссоциацией экситонов в результате переноса электрона между участками цепи различной природы.¹³⁵

В сополимере

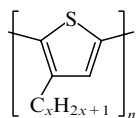


сопряженные структуры также разделены сегментами с одинарными связями. Максимум спектра излучения соответствует 508 нм (2.44 эВ). При этой энергии света квантовая эффективность ЭЛ составляет 0.02% в структуре ИТО/полимер (1000 Å)/Al.¹⁰³

Электролюминесценция лежит в синей области и имеет максимум вблизи 470 нм (2.64 эВ) в сополимере, в котором полимерная цепь разделена на короткие сегменты сопряженных связей цепочкой одинарных связей.¹⁰⁷

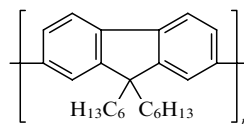


Предпринимаются попытки создания ЭЛ-диодов на основе поли(3-алкилтиофенов) (ПАТ)^{100, 108, 109}



где $x = 8$ (см.¹⁰⁰), 12, 18 и 22 (см.^{108, 109}). Электролюминесценция характеризуется широким спектром с максимумом в области 620–640 нм (1.9–2.0 эВ). Размеры боковых нейтральных алкильных групп $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ не изменяют положения максимума этого спектра.^{100, 108, 109} В системе на основе поли(3-октилтиофена) при замене катода из Са на In увеличивается напряжение, при котором возникает ЭЛ, но при этом существенно не изменяется квантовая эффективность реакции (30а): в диоде на основе Са величина η лежит в пределах 10^{-4} – 10^{-3} % [при рабочих напряженностях электрического поля $(0.2\text{--}0.7) \cdot 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$], а в диоде из In величина η составляет $(1\text{--}3) \cdot 10^{-3}$ % [при $(1\text{--}3) \cdot 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$].¹⁰⁰ Столь низкие значения η авторы связывают с присутствием в конечном полимерном продукте примеси FeCl_3 , которая используется в синтезе и создает дефекты, приводящие к безызлучательной рекомбинации носителей тока. Установлено возрастание η (в 4 раза) при увеличении длины боковой алкильной цепи x от 12 до 22 (см.^{108, 109}). Это послужило основанием для заключения, что межмолекулярное взаимодействие основных цепей, содержащих сопряженные структуры, которое ослабляется при увеличении x , ответственно за безызлучательную рекомбинацию носителей заряда в этих полимерах, как и в случае ПФВ. Для ПАТ характерно аномальное сверхлинейное возрастание ЭЛ при увеличении приложенного напряжения и протекающего тока.^{108, 109} Такое возрастание авторы связывают с соответствующим ростом температуры и с температурными твист-поворотами основных цепей, приводящими к уменьшению длины цепи эффективного сопряжения. Это приводит к ослаблению меж-молекулярного взаимодействия основных цепей и к снижению скорости безызлучательных процессов.

Электролюминесценция с $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ нм}$ (2.6 эВ) измерена в ячейке на основе поли(9,9-дигексилфлуорена).¹¹¹



5. Влияние материала инжектирующего слоя

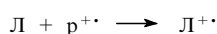
Увеличение эффективности ЭЛ может быть достигнуто снижением энергетических барьеров, которые преодолевают электроны и дырки при инжекции. Квантовая эффективность в однослойных диодах на основе производных полифениленвинилена с подвижными носителями p -типа возрастает при замене таких катодов как Al ($\phi_2 = 3.8 \text{ эВ}$, см. рис. 12, а)¹³⁶ или In ($\phi_2 = 4.2 \text{ эВ}$) на электрод со значительно меньшей работой выхода, например Са ($\phi_2 = 3 \text{ эВ}$).¹⁰¹ В диоде на основе незамещенного ПФВ, ИТО/ПФВ (1000 Å)/Al, квантовая эффективность составляет по разным оценкам 0.01 (см.^{102, 103}) или 0.05% (см.¹⁰⁰) фотонов на электрон. При замене в этой структуре алюминиевого катода на кальциевый квантовая эффективность увеличивается до 0.1%.¹⁰⁴

В диоде на основе поли[2-метокси,5-(2-этилгексокси)-1,4-фениленвинилена] МЭГ–ПФВ [структурная формула 3, где $\text{R}^1 = \text{O}-\text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{C}_4\text{H}_9$] — ИТО/МЭГ–ПФВ/In (или Са) — при напряжении выше 1.8 В возникает ЭЛ в спектральной области $\sim 1.6\text{--}2.3 \text{ эВ}$ с максимумом при $\sim 2.15 \text{ эВ}$ при 300 К или двумя максимумами в области 2.03 и 1.88 эВ при 90 К.^{97, 101} При одинаковом протекающем токе $2 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ квантовая эффективность в случае катода из In и Са составляет соответственно $\eta \simeq 0.05$ и 1% фотонов на электрон.¹⁰¹ В обоих диодах увеличение η обусловлено тем, что при снижении работы выхода электронов из катода большее число электронов инжектируется в полимер при одном и том же токе дырок. Следует учитывать также, что в полимерах с подвижными носителями одного знака — дырками — инжектированные электроны захватываются ловушками непосредственно у металлического электрода и рекомбинация с образованием возбужденных состояний по реакции (30) также происходит у катода. В этих условиях с излучательным $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ -переходом (30) эффективно конкурирует безызлучательная диссипация энергии экситона на металлической поверхности.

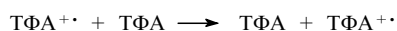
Предпринимаются попытки решения этих проблем путем синтеза таких производных полифениленвинилена, в которых подвижны носители заряда обоих знаков^{42, 43, 98, 137, 138} и их рекомбинация [реакция (30а)] протекает не только в приэлектродном пространстве, но и во всем объеме полимерного слоя. Например, заряды обоих знаков подвижны в полимере ДФОФ–ПФВ. При 20°C в ячейках ИТО(или ПАН)/ДФОФ–ПФВ (3000 Å)/Al при постоянном напряжении 20–40 В измеренная в максимуме излучения (при 530 нм, см. рис. 13) квантовая эффективность реакции (30) составляет 0.13% в случае анода ИТО ($\phi_1 = 4.1 \text{ эВ}$,⁹⁷ см. рис. 12) и возрастает до 0.38% при переходе к аноду из ПАН ($\phi_1 = 4.3 \text{ эВ}$).^{97, 98} В последнем случае энергетическая эффективность преобразования электрической энергии в световую составляет 0.32%. Как видно, при применении полимеров с подвижными носителями обоих знаков материал анода также оказывает заметное влияние на квантовую эффективность ЭЛ. В отличие от этого, в ячейке на основе полимера МЭГ–ПФВ, в котором подвижны только дырки, квантовая эффективность ЭЛ не изменяется при замене ИТО на ПАН: сквозной ток через ячейку увеличивается в $10^3\text{--}10^4$ раз при напряжениях ниже 1.5 В, но перестает зависеть от природы анода при переходе к напряжениям выше 1.8 В, при которых обнаруживается ЭЛ полимера.⁹⁷ В этом случае, как отмечалось выше, определяющими являются процессы, протекающие непосредственно у катода и связанные с ним.

6. Молекулярно-допированные полимеры

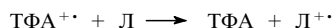
Особым классом электролюминесцентных слоев являются молекулярно-допированные полимеры, в которых в полимерную матрицу введены соединения с донорными и акцепторными свойствами, обеспечивающими транспорт и дырок, и электронов.¹¹² В качестве полимерной матрицы применяют, как правило, полиметилметакрилат (ПММА). Прямые измерения подвижности избыточных носителей заряда в ПММА в отсутствие добавок или в присутствии донора — трифениламина (ТФА), и акцептора — хлоранила (ХА), показали,¹³⁹ что сама полимерная матрица является реакционноспособной по отношению к избыточным электронам. Диссоциативный захват электрона полимерной матрицей эффективно конкурирует с любыми процессами переноса электрона и не удается обнаружить дрейф электронов из зоны генерации. Движение дырок не обнаруживается в ПММА без добавок из-за присутствия структурных ловушек (Л), захватывающих дырки по схеме



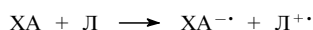
Дрейф дырок проявляется при температурах выше 50°C и 80°C в присутствии ТФА и ХА соответственно. Он наблюдается при комнатной температуре, если в ПММА одновременно содержатся ТФА и ХА. При максимальной концентрации допантов, соответствующей среднему расстоянию между молекулами ~20 Å, не было обнаружено образования донорно-акцепторных комплексов. На этом основании сделано заключение об аддитивном влиянии добавок на дрейф дырок. Предполагено,¹³⁹ что дрейф дырок происходит по механизму перескока между молекулами ТФА.



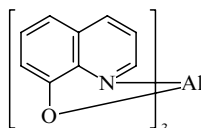
При этом структурные ловушки приводят к обрыву переноса по схеме



Хлоранил взаимодействует с дефектами типа дырочных ловушек, уменьшая концентрацию последних и способствуя увеличению дрейфовой подвижности дырок.

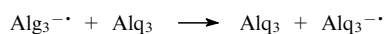
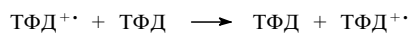


В однослойном ЭЛ-диоде на основе ПММА в качестве транспортных центров для носителей *p*-типа был использован донор *N,N'*-бис(*m*-толил)-*N,N'*-дифенил-1,1'-бифенил-4,4'-диамин (ТФД, см. рис. 1), а в качестве акцептора — алюминиевый комплекс трис(8-гидроксихинолина) (Alq₃).¹¹²

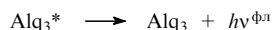
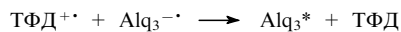


В системах на основе двух (донорного и акцепторного) напыленных слоев спектр ЭЛ смещается в длинноволновую сторону по отношению к спектру ФЛ отдельного компонента вследствие образования ответственного за эмиссию комплекса с переносом заряда или эксиплекса.¹⁴⁰ В системе, состоящей из ПММА-матрицы, содержащей ТФД и Alq₃, спектр ЭЛ полностью совпадает со спектром ФЛ комплекса Alq₃ в ПММА и имеет максимум при 510 нм (2.44 эВ). Возможно, октаэдрическая конфигурация металла в Alq₃ создает стерические препятствия образованию эксиплекса с донором ТФД.¹¹²

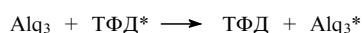
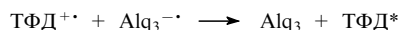
Предполагается прыжковая модель биполярного транспорта носителей заряда в этой композиции с протеканием окислительно-восстановительных реакций



и далее следует излучательная рекомбинация



Авторы обнаружили люминесценцию Alq₃ при фотовозбуждении ТФД в этой композиции, поэтому не исключается также возможность протекания реакций



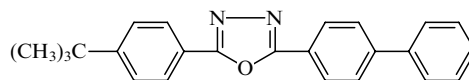
Нижне приведены сквозной ток и яркость ЭЛ при различных весовых соотношениях ТФД:Alq₃ в диоде на основе ИТО/ТФД:Alq₃:ПММА (1000 Å)/Mg при напряжении 17 В и весовых соотношениях (ТФД + Alq₃):ПММА = 0.5.

ТФД:Alq ₃	0.43	0.67	1.0
<i>i</i> , мА·см ⁻²	60	170	90
ЭЛ, кд·м ⁻²	180	920	430

7. Системы с разделенными транспортными слоями

С целью ограничения прямого разряда подвижных носителей тока на электродах разрабатываются диоды, состоящие из двух полимерных слоев, один из которых обеспечивает транспорт электронов, а другой — дырок. Ниже приведены также характеристики структур, состоящих из полимерного слоя и напыленной пленки низкомолекулярного соединения. Излучательная рекомбинация инжектированных зарядов в этих диодах смещена из прикатодного пространства в область вблизи границы двух полимерных слоев^{96, 103–105, 107} (см. рис. 12, в).

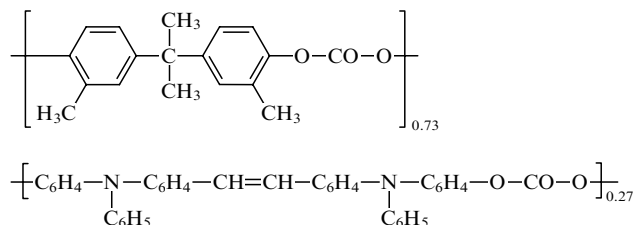
Браун и сотр.¹⁰⁴ приводят основные характеристики ЭЛ-диода, в котором с ПФВ контактирует электронно-транспортный слой из 2-(4-бифенил)-5-(4-*meta*-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазола (ФБД, или PBD),



молекулярно диспергированного в ПММА. Спектр ЭЛ структуры ИТО/ПФВ (3500 Å)/ФБД в ПММА (300 Å)/Ca совпадает со спектром ЭЛ полимера ПФВ. Следовательно, за эмиссию света в этой двухслойной системе ответственен слой ПФВ. Верхняя граница заполненной зоны ПФВ лежит на ~1.5 эВ выше верхнего заполненного уровня ФБД, и инжектированные дырки аккумулируются и вступают в реакцию (30а) в слое ПФВ вблизи границы ПФВ/ФБД (рис. 12, в). Аккумулятивные дырки создают большой пространственный заряд, который вызывает увеличение напряженности электрического поля в электронно-транспортном слое. Это приводит к увеличению числа инжектированных электронов и, как следствие, к росту яркости ЭЛ. Квантовые эффективности двухслойной и однослойной (в отсутствие ПММА, содержащего ФБД) структур при токе 1 мА·см⁻² составляют соответственно 1.1 и 0.07%, а при токе 15 мА·см⁻² — 0.8 и 0.1%. В двухслойной структуре отношение яркость свечения : плот-

ность тока составляет $0.85\text{--}0.6 \text{ кД} \cdot \text{А}^{-1}$ в широком диапазоне плотностей проходящего тока. В однослойной структуре это отношение при низких плотностях тока равно $0.017 \text{ кД} \cdot \text{А}^{-1}$ и возрастает до $0.034 \text{ кД} \cdot \text{А}^{-1}$ при увеличении плотности тока до $15 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$.

К числу двухслойных структур относится система на основе сополимера карбоната и стириламина.¹¹⁶



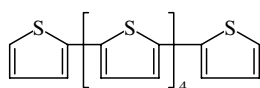
Стириламинный повторяющийся сегмент ответствен за транспорт дырок и эмиссию света. На полимер был напылен электронно-транспортный слой ФБД.¹¹⁶ В качестве электродов, инжектирующих электроны и дырки, применяли соответственно ИТО и Mg. Электролюминесценция характеризуется $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ нм}$ (2.7 эВ), яркостью $130 \text{ кД} \cdot \text{м}^{-2}$ при токе $80 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ и приложенном напряжении 11 В. Преобразование электрической энергии в световую составляет $0.05 \text{ люмен} \cdot \text{Вт}^{-1}$ при 11 В.¹¹⁶

Напыленный электронно-транспортный слой ФБД изучен¹¹⁵ в сочетании с полиметилфенилсианом (ПМФС, или РМПС) (см. рис. 1), в который введен ответственный за транспорт дырок и электролюминесценцию комплекс европия — трис(фенилтрифторацетонат)европия. В качестве анода и катода использованы ИТО и Mg соответственно. Обнаружена слабая ЭЛ в красной области, максимальная яркость свечения равна $0.3 \text{ кД} \cdot \text{м}^{-2}$ при 18 В. Слабая ЭЛ обусловлена тем, что в комплексах европия эффективно протекает и безызлучательная рекомбинация носителей заряда.

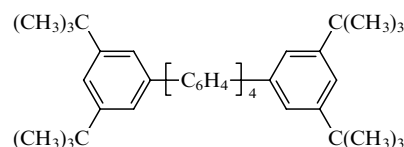
Полимер ПМФС в отсутствие добавок является органическим полупроводником *p*-типа и характеризуется дрейфовой подвижностью дырок $10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 20°C. Система ИТО/ПМФС (350 Å)/Alq₃ (1000 Å)/Mg, в которой на ПМФС напылен слой Alq₃, обнаруживает ЭЛ с максимумом при 520 нм;¹¹⁴ при напряжении 18 В сквозной ток через диод составляет $150 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ и яркость электролюминесценции достигает $1500 \text{ кД} \cdot \text{м}^{-2}$. Уменьшение толщины пленки Alq₃ до 600 Å привело к снижению яркости до $400 \text{ кД} \cdot \text{м}^{-2}$. При увеличении толщины слоя ПМФС от 350 до 460 Å яркость не изменилась, а при уменьшении толщины от 350 до 220 Å — снизилась примерно в пять раз.

На примере системы из ПМФС (350 Å) и Alq₃ (1000 Å) продемонстрирован основной недостаток двухслойных структур: вследствие разогрева при больших плотностях протекающего тока кристаллизация напыленной пленки вызывает быструю деградацию диода из-за нарушения контакта между слоями. Установлено, что при достаточно высоком напряжении (20 В) ЭЛ необратимо исчезает в течение нескольких секунд.

В ячейках строения ИТО/Т6 (200 Å)/ТБФ/Alq₃ (600 Å)/Mg, где Т6 — олиготиофен



($I_{\text{п}} = 5.2 \text{ эВ}$, $E_{\text{п}} = 2.9 \text{ эВ}$), ТБФ — тетрабутилпроизводное шестизвенного полифенила



($I_{\text{п}} = 5.7 \text{ эВ}$, $E_{\text{п}} = 2.9 \text{ эВ}$), обнаружена ЭЛ в области 450–700 нм с максимумом при 510 нм, обусловленная эмиссией Alq₃.⁹⁹ Установлена линейная зависимость яркость ЭЛ — плотность сквозного тока (i) и сверхлинейное возрастание плотности тока с ростом приложенного напряжения V : при $V > 4 \text{ В}$ $i \sim V^n$, где $n > 9$. При напряжениях 9 и 13 В получены следующие характеристики ЭЛ-ячейки в отсутствие и в присутствии ТБФ (толщиной 300 Å).

	В отсутствие ТБФ	В присутствии ТБФ	
$V, \text{ В}$	9	9	13
$i, \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$	93	93	313
ЭЛ, $\text{кД} \cdot \text{м}^{-2}$	290	700	2300

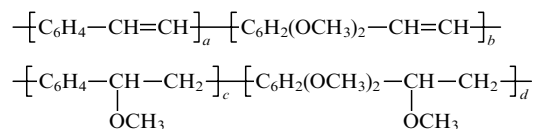
При $V = 9 \text{ В}$ преобразование электрической энергии в световую составляет $0.1 \text{ люмен} \cdot \text{Вт}^{-1}$ в ячейке без слоя ТБФ и $0.32 \text{ люмен} \cdot \text{Вт}^{-1}$ при его введении. Значительное возрастание яркости ЭЛ в результате введения прослойки из ТБФ авторы⁹⁹ объясняют тем, что ТБФ препятствует проникновению электронов и ингибирует передачу энергии из эмиттера в полимерный полупроводник.

Наибольшая яркость ЭЛ получена в двухслойной системе, в которой на полимерный слой из ПММА или поликарбоната (ПК), допированных ТФД, вакуумным напылением была нанесена пленка Alq₃ (см.¹¹⁷). В диоде на основе ИТО/ТФД: ПММА (400 Å)/Alq₃ (500 Å)/Mg обнаружено увеличение яркости ЭЛ при увеличении концентрации допанта. При напряжении 16 В получены следующие зависимости плотности тока диода и яркости ЭЛ от весового соотношения ТФД: ПММА:

ТФД: ПММА	0.3	0.5	0.8
$i, \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$	100	180	420
ЭЛ, $\text{кД} \cdot \text{м}^{-2}$	1400	2300	7400

Из сопоставления этих характеристик с приведенными выше для системы ИТО/ТФД: Alq₃: ПММА/Mg следует, что при переходе от однослойной к двухслойной структуре яркость ЭЛ возрастает почти на порядок. Дальнейшее увеличение яркости получено при переходе к матрице из ПК: при соотношении ТФД: ПК = 0.5 и приложенном напряжении 14 В сквозной ток достигает $420 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ и яркость ЭЛ $7700 \text{ кД} \cdot \text{м}^{-2}$ (см.¹¹⁷). По мнению авторов, улучшение характеристик ЭЛ при переходе от ПММА к ПК связано с соответствующим увеличением скорости прыжкового транспорта дырок вследствие более высокой температуры стеклования и ароматической природы ПК. Судя по результатам, полученным в напыленных слоях низкомолекулярных соединений,¹⁴¹ следует ожидать дальнейшего увеличения яркости ЭЛ в результате замены Alq₃ на другие металлокомплексы, например, на бис(10-гидроксibenзо[*h*]хинолин)бериллий.

Значительный интерес представляют электролюминесцирующие диоды, содержащие несколько взаимно нерастворимых полимерных слоев,¹⁰⁶ таких как МЭГ–ПФВ, ПФВ и



сополимер строения

Изучены структуры четырех типов:

А. ИТО/сополимер/ПФВ (2300 Å)/МЭГ–ПФВ/Са;

Б. ИТО/МЭГ–ПФВ/ПФВ (500 Å)/сополимер/Са;

В. ИТО/сополимер/МЭГ–ПФВ/ПФВ (1500 Å)/сополимер/Са;

Г. ИТО/сополимер/ПФВ (300 Å)/сополимер/Са.

Во всех структурах толщины сополимера и МЭГ–ПФВ-слоя составляли соответственно 200 и 500 Å. Квантовая эффективность реакции (30) измерялась при яркости $5 \text{ кд} \cdot \text{м}^{-2}$ и соответствовала для структур А, Б, В и Г величинам $\eta = 0.3, 0.22, 0.26, 0.16\%$ фотонов на инжектированный электрон соответственно. Обнаружено, что структура А является единственной, в спектр ЭЛ которой дает вклад только (МЭГ–ПФВ)-слой (характеристики спектра приведены выше). Полифениленвинилен и сополимер ответственны только за транспорт дырок. Ни электроны, ни возбужденные состояния, образующиеся по реакции (30), не выходят за пределы (МЭГ–ПФВ)-слоя. Структура Б характеризуется широким спектром излучения, лежащим в области 1.62–2.5 эВ с максимумом при 2.13 эВ. Интенсивность излучения квантов света с энергией 1.75 эВ составляет 15% от максимального значения (I^{max}). В этой спектральной области излучает только МЭГ–ПФВ и не излучают ни сополимер, ни ПФВ. Одновременно интенсивность излучения квантов света с энергией 2.35 эВ достигает 30% от I^{max} . Это излучение находится за пределами спектра излучения МЭГ–ПФВ и обусловлено образованием возбужденных состояний в ПФВ или сополимере. Спектр излучения структуры В совпадает с полученным для структуры Б и свидетельствует об участии в процессе как промежуточного слоя МЭГ–ПФВ, так и ПФВ или сополимера. Эмиссионный спектр ячейки Г также содержит вклады излучения ПФВ и сополимера. Таким образом, учитывая толщину отдельных слоев, можно сделать заключение, что эмиссионная зона в структурах Б–Г простирается более чем на 500 Å. Согласно оценкам, расстояние, которое проходят носители заряда до встречи, составляет 2600 Å. Расстояние, на которое диффундирует нейтральное возбуждение, равно $(Dt)^{1/2} \approx 50 \text{ Å}$ [D — коэффициент диффузии ($D \approx 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), t — время жизни возбужденного состояния ($t \approx 0.25 \text{ нс}$)]. Видно, что это расстояние в 10 раз меньше эмиссионной зоны. Таким образом, подвижными частицами, ответственными за достаточно протяженную зону эмиссии, являются носители заряда, а не возбужденные состояния. Создание структур из слоев, излучающих свет в различных спектральных диапазонах, может явиться основой для создания ЭЛ-источников белого света.

Из приведенного рассмотрения следует, что лучшие характеристики, достигнутые на различных структурах составляют: квантовая эффективность преобразования — 1%,¹¹⁸ яркость — $\sim 10^4 \text{ кд} \cdot \text{м}^{-2}$ (см.¹¹⁷) и стабильность параметров излучающего полимерного ЭЛ-диода — в течение 16 ч.¹¹⁸ Широкое практическое использование ЭЛ-слоев зависит сейчас от возможности объединить эти характеристики в одном слое и существенно увеличить время его работы и сохранности.

V. Инжекция зарядов в полимерные транспортные слои

Как следует из предыдущего рассмотрения, в различных ЭФ- и ЭЛ-системах носители заряда преодолевают границы раздела металл/полимер, неорганический полупроводник/полимер и молекулярно допированный полимер/полимер с сопряженными связями.

В ЭФ-слоях при поглощении света в генерационном слое образуются носители заряда, которые затем инжектируются в транспортный слой. Свойства контакта (слой из молекул с развитым сопряжением)/(молекулярно допированный полимерный слой), часто используемого в ЭФ- и ЭЛ-системах,

были рассмотрены обстоятельно в работе Каменицу и Имамура¹⁴² на примере полиэфир (ПК), допированный ДЭГ/фталочианин. Фталочианин, как и ПФВ, политиофен (ПТ) и ПАН, содержит систему сопряженных связей и к тому же обладает фоточувствительностью. Это позволяет фотогенерировать в нем заданную концентрацию носителей заряда и получить количественные данные о коэффициенте инжекции.¹⁴² Чувствительность фоторецептора определяется отношением числа прошедших через транспортный слой зарядов к числу поглощенных в генерационном слое фотонов; коэффициент инжекции носителей $\eta(F)$ при заданной величине электрического поля находится как отношение числа носителей заряда (определенного электрофотографическим или времяпролетным методами), прошедших молекулярно допированный транспортный слой, к числу фотогенерированных носителей, оставивших генерационный слой через границу раздела с транспортным слоем (фотоакустический метод); коэффициент фотонжекции η_f есть отношение числа носителей, прошедших транспортный слой, к числу фотогенерированных свободных носителей заряда.

Понятно, что величина $\eta(F)$ определяется конкуренцией процессов транспорта носителей заряда и их захвата в глубокие ловушки на границе раздела и может быть измерена только с использованием импульсных кинетических методов, а η_f зависит от скорости рекомбинации фотогенерированных зарядов в генерационном слое и скорости инжекции через границу. Так как потенциалы ионизации ДЭГ и фталочианина почти совпадают (5.5 и 5.4 эВ соответственно) потенциальный барьер на границе раздела при контакте слоев не образуется.

Значение $\eta(F)$ существенно возрастает с увеличением F : в поле $10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ величина $\eta(F)$ имеет значение 0.1 и увеличивается до 0.7 в поле $10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Этот эффект связан с тем, что подвижность дырок экспоненциально возрастает с увеличением F , как было показано в разделе II, соответственно уменьшается время их прохода через границу и захват ловушками. Интересно отметить, что с увеличением концентрации гидразона ДЭГ в транспортном слое $\eta(F)$ слегка уменьшается. Это определяется захватом дырок на границе раздела ловушками, природа которых не конкретизирована, но которые связаны со способом формирования поверхности раздела, образованием комплексов с переносом заряда между гидразоном и фталочианином и т.д. Близкие результаты получены при изучении инжекции положительных зарядов из ПФВ в транспортный слой, состоящий из молекулярно допированного диарилдиамином (ТФД) поликарбоната.¹³⁴ В этом случае коэффициент инжекции в поле $4 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ равен или больше 0.25 и наблюдается минимальный захват носителей на границе раздела двух полимерных слоев при значительных F .

Эти результаты свидетельствуют, что в достаточно высоких полях граница между двумя полимерными слоями различной природы является прозрачной для переноса положительного заряда. Однако в меньших полях следует учитывать захват дырок на границе раздела слоев, приводящий к образованию барьера при прохождении постоянного (по величине) электрического тока. В стационарных условиях $\eta(F) = 1$, а барьер влияет на величины η_f и энергетические характеристики ЭФ- и ЭЛ-устройств. Подробно была исследована^{143–145} граница раздела SeTeAs/транспортный слой, представляющий собой ПВК или ПК, допированный производными пиразолина. В стационарных условиях выполняется соотношение¹⁴⁵

$$\eta_f = a[(1 + 2\eta_c/a)^{1/2} - 1], \quad (33)$$

где $a = [k_i(F)]^2 / 2J_0k_r$ (k_i — константа скорости инжекции, k_r — константа скорости объемной рекомбинации в генерационном слое), η_c — квантовый выход фотогенерации свободных носителей заряда. В больших полях при $(2\eta_c/a) \ll 1$

из выражения (33) следует, что $\eta_f \approx \eta_c$, т.е. все генерированные заряды инжектируются в транспортный слой, и η_f определяется только η_c и не зависит от природы транспортного слоя. В небольших полях, когда величина $(2\eta_c/a) \gg 1$, $\eta_f = (2a\eta_c)^{1/2}$ и η_f среди прочего определяется функцией k_i , которая зависит от высоты барьера, образованного на границе раздела при захвате дырок глубокими ловушками. Было найдено,¹⁴⁵ что при неизменном генерационном слое и использовании в транспортном слое пиразолина с заместителями $N(C_2H_5)_2$, OSn_3 , H , а также ПВК, η_f уменьшается и, например, величина η_f , равная 0.15, достигается в этом ряду при $F = 1.7 \cdot 10^4$, $4 \cdot 10^4$, $1.2 \cdot 10^5$ и $2.5 \cdot 10^5$ В·см⁻¹ соответственно. В очень сильных полях ($F > 5 \cdot 10^5$) различия в полевых зависимостях для различных транспортных слоев исчезают и η_f становится равным 1. Таким образом, в сильных полях все фотогенерированные носители зарядов инжектируются в транспортный слой, а в слабых полях η_f зависит от природы транспортного слоя, в частности от потенциала ионизации транспортных центров.

В многослойных ЭЛ-системах при приложении разности потенциалов в люминесцирующий слой поступают темновые носители заряда, в отличие от ЭФ-систем, в которых в транспортный слой вводятся фотогенерированные носители. В ЭЛ-диодах энергетическая эффективность преобразования электрического тока в свет, так же как в ЭФ-фоторецепторах, зависит в сильной степени от механизма инжекции носителей заряда в ЭЛ-слой, при этом надо заметить, что в данном случае инжектируются темновые заряды и один инжектирующий слой должен быть максимально прозрачным для испускаемого света. Фактически это сводится к тому, что в качестве инжектирующего дырки прозрачного проводящего слоя используется ИТО. Рассмотрим подробнее типичную ЭЛ-структуру ИТО/ПФВ/Са,¹⁰⁶ энергетическая схема которой представлена на рис. 12, а, б. Для простоты и наглядности предполагается, что контакты между слоями нейтральны, т.е. области ПФВ, непосредственно прилегающие к контактам, не содержат объемных зарядов.¹⁴⁶ Тогда в полупроводнике существует разность потенциалов $V_{1,2} = \phi_1 - \phi_2 = \phi_1^c - \phi_2^c$, которая препятствует поступлению в ПФВ электронов из Са и дырок из ИТО, а электрическое поле однородно в полимерном слое $F = V_{1,2}/L$. Барьеры для электронов определяются из соотношения $\phi_i = \phi_i - E_n$ и для $E_n = 2.5$ эВ принимают значения $\phi_1^c = 1.6$ и $\phi_2^c = 0.5$ эВ (рис. 12, а). При приложении значительного внешнего напряжения V (отрицательный потенциал на электроде с меньшей работой выхода) уровни Ферми смещаются друг относительно друга: $E_{F1} - E_{F2} = eV$ и, как видно на рис. 12, б, электроны и дырки могут легко преодолеть барьеры ϕ_2^c и ϕ_1^H . Так как в ПФВ подвижны дырки, а электроны захватываются ловушками в полимере у металлического электрода, рекомбинация происходит у поверхности металлического слоя параллельно с разрядом дырок на катоде.

Введение дополнительного электронно-транспортного слоя ФБД между Са и ПФВ, как показано на рис. 12, в, создает для движения дырок барьер ϕ_3^H на границе ПФВ/ФБД, где происходит их накопление и рекомбинация с дрейфующими сюда электронами с последующей люминесценцией. Как показано в предыдущем разделе, слой ФБД существенно увеличивает эффективность ЭЛ. Введение до-полнительных слоев используется не только для создания барьеров, затрудняющих выход зарядов из ЭЛ-слоя, но и наоборот, для уменьшения барьера на границе ЭЛ-слоя. Так, введение олиготиофена⁹⁹ или ПАн⁹⁷ между ЭЛ-слоем и металлическим анодом, как было показано выше, значительно увеличивает дырочный ток, так как край валентной зоны сопряженных полимеров находится не намного ниже уровня Ферми в ИТО. По-видимому, на границе между полимерными слоями в большинстве случаев действительно образуются нейтральные контакты. Сложнее обстоит дело с границей металл/полимер. Простая модель нейтральных контактов,

во многом качественно согласуясь с экспериментом, не объясняет ряд важных зависимостей. Так как работа выхода Са и Al различается почти на 1 эВ, для границы ПФВ/Al трудно было бы ожидать значительных токов из-за большой величины барьера ϕ_2^c . Между тем при переходе от Са к Al ток (при одинаковых смещениях) уменьшается всего на 1–2 порядка. Кроме того, нейтральный контакт обеспечивает линейную вольтамперную характеристику при отрицательных и положительных смещениях.¹⁴⁵ В действительности на границе металл/полимер обнаруживается выпрямляющий эффект и при прямом смещении ток экспоненциально зависит от напряжения, что характерно для барьера Шоттки.^{147, 148} В этом случае в полимере у электрода образуется объемный заряд, и падение приложенного напряжения приходится в основном на область объемного заряда.

На контакте металл/полимер (допированный сопряженными молекулами или содержащий сопряженные двойные связи в главной цепи) в зависимости от соотношения работ выхода металла и полимера может образовываться барьер Шоттки или омический инжектирующий контакт. Для инжекции электронов в ЭЛ-слои выбираются металлы с минимальными значениями работы выхода. При контакте с In или Al образуется барьер Шоттки, так как эти металлы имеют относительно высокую работу выхода: $\phi = 4.2$ и 3.8 эВ соответственно. При переходе к Са ($\phi = 3$ эВ) ЭЛ возрастает более чем на порядок. Между тем и в этом случае образуется барьер для электронов. Этот факт имеет принципиальное значение. Было проведено исследование границы металл/ПФВ методом рентгеноэмиссионной спектроскопии.¹¹⁹ Изгиб зон в ПФВ постепенно увеличивается, начиная со слоя Al в 1 Å (монослой), и полностью завершается при напылении слоя в 5 Å, при этом не обнаруживается химическое взаимодействие между Al и ПФВ. В противоположность этому, при напылении кальция зоны в ПФВ начинают изгибаться только тогда, когда толщина слоя Са достигает 8 Å, и при 15 Å этот процесс оказывается законченным, и энергия связи уменьшается на 0.4 эВ. Также как и в случае Al, химического взаимодействия Са с ПФВ не происходит. Это может быть объяснено присутствием на поверхности кислорода в виде гидроксигрупп и серы в виде сульфидных групп, образующихся при синтезе полимера. Эти примеси защищают макромолекулы ПФВ от разрушения кальцием. Таким образом, реальный контакт металл/полимер представляет собой многослойную структуру, включающую металлические оксиды и другие соединения.

На примере полиацетилена, ПАн и других полимеров с проводимостью *p*-типа показано, что на контакте с металлами, имеющими работу выхода $\phi_m < 4.5$ эВ, образуется барьер Шоттки. При этом из-за низкой подвижности зарядов в полимерах переход электронов через барьер происходит по диффузионному механизму, а не в результате термо-электронной эмиссии, как в случае примесных неорганических полупроводников.^{147, 148}

При достаточно высоких разностях потенциалов ток экспоненциально зависит от напряжения:

$$J_d = J_{0d} \left[\exp \left(\frac{eV}{nkT} \right) - 1 \right], \quad (34)$$

где

$$J_{0d} = e\mu N_c F_g \exp \left(-\frac{e\phi}{kT} \right),$$

n — фактор идеальности (в данном случае близкий к 1), N_c — эффективная плотность состояний в полимере, F_g — электрическое поле на барьере, ϕ — высота барьера для контакта металл/полимер, равная разности соответствующих работ выхода.¹⁴⁷ Сверху инжекционный ток ограничивается сопротивлением полимерного слоя, поэтому чем меньше толщина

ЭЛ-слоя, тем больше инжекционный ток и, следовательно, энергетическая эффективность преобразования. Температурная зависимость тока через границу алюминий/поли(3-октилтиофен) позволила установить,¹⁴⁹ что надбарьерный переход реализуется при температурах выше 340 К. При низких температурах инжекционные токи превышают ожидаемые по диффузионному механизму (за счет туннельного эффекта).

При контакте металла с большой работой выхода и полупроводникового полимера *p*-типа, например Au ($\phi = 5.2$ эВ)/ПФВ, образуется омический контакт,¹⁵⁰ эффективно инжектирующий дырки в транспортный слой. В целом следует отметить, что исследования механизмов инжекции носителей заряда в полимерные слои из твердых электронов проводятся в значительно меньшем объеме, чем работы по транспорту и электролюминесценции, что явно не соответствует роли инжекции в рассмотренных процессах.

* * *

Проведенное рассмотрение показывает, что в проблеме электронного транспорта в неупорядоченных диэлектрических органических слоях тесно переплетаются интерес к фундаментальным вопросам — механизму переноса электрона между идентичными центрами в органической среде, влиянию на перенос физико-химических характеристик среды, образованию рекомбинационных возбужденных состояний, испускающих свет, — и необходимости максимального улучшения электрических и светоэмиссионных параметров органических слоев в широко используемых и вновь разрабатываемых оптоэлектронных устройствах. Это будет способствовать получению новых интересных результатов и ускоренному развитию всей проблемы в целом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93–03–5703) и Американского физического общества (Sloan Foundation Grant awarded by American Physical Society).

Литература

1. P.M.Borsenberger, D.S.Weiss. *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*. Marcel Dekker, New York, 1993
2. А.В.Ванников, А.Д.Гришина. *Высокомолекулярные соединения*, **32А**, 1811 (1990)
3. А.В.Ванников, А.Д.Гришина. *Успехи химии*, **58**, 2056 (1989)
4. J.H.Burroughes, D.D.C.Bradley, A.R.Brown, R.N.Marks, K.Mackay, R.H.Friend, P.L.Burns, A.B.Holmes. *Nature*, **347**, 539 (1990)
5. S.Ducharme, J.C.Scott, R.J.Twieg, W.E.Moerner. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1846 (1991)
6. J.C.Scott, S.Ducharme, R.J.Twieg, W.E.Moerner. *ACS Polym. Preprints*, **32**, 107 (1991)
7. J.C.Scott, L.Th.Pautmeier, W.E.Moerner. *J. Opt. Soc. Am. B*, **9**, 2059 (1992)
8. M.Stolka, M.A.Abkowitz. *Synth. Metals*, **41–43**, 3385 (1991)
9. G.Pfister, H.Scher. *Adv. Phys.*, **27**, 747 (1978)
10. J.M.Marshall. *Rep. Prog. Phys.*, **46**, 1235 (1983)
11. В.И.Гольдманский, Л.И.Трахтенберг, В.Н.Флеров. *Туннельные явления в химической физике*. Наука, Москва, 1986
12. L.B.Schein. *Philos. Mag. B*, **65**, 795 (1992)
13. M.A.Abkowitz. *Philos. Mag. B*, **65**, 817 (1992)
14. H.Bässler. *Phys. Status Solidi (B)*, **175**, 15 (1993)
15. P.M.Borsenberger. *J. Appl. Phys.*, **68**, 5682 (1990)
16. P.M.Borsenberger, H.Bässler. *J. Imag. Sci.*, **35**, 79 (1991)
17. P.M.Borsenberger, L.Pautmeier, H.Bässler. *J. Chem. Phys.*, **95**, 1258 (1991)
18. P.M.Borsenberger. *ACS Polym. Preprints*, **33**, 806 (1992)
19. P.M.Borsenberger, L.J.Rossi. *J. Chem. Phys.*, **96**, 2390 (1992)
20. L.B.Schein, A.Rosenberg, S.L.Rice. *J. Appl. Phys.*, **60**, 4287 (1986)
21. H.H.Poole. *Philos. Mag.*, **32**, 112 (1916)
22. J.Frenkel. *Phys. Rev.*, **54**, 647 (1938)
23. L.B.Schein, A.Peled, D.Glatz. *J. Appl. Phys.*, **66**, 686 (1989)
24. M.Stolka, M.A.Abkowitz, F.E.Knier, R.J.Weagley, K.M.McGrane. *Synth. Metals*, **37**, 295 (1990)
25. M.A.Abkowitz, M.J.Rice, M.Stolka. *Philos. Mag. B*, **61**, 25 (1990)
26. W.G.Gill. *J. Appl. Phys.*, **43**, 5033 (1972)
27. G.Pfister. *Phys. Rev. B*, **16**, 3676 (1977)
28. А.А.Пахратдинов. *Дис. ... канд. хим. наук*. ИЭЛ РАН, Москва, 1993
29. A.V.Vannikov, A.Yu.Kryukov, H.H.Horhold. *Synth. Metals*, **41–43**, 331 (1991)
30. A.V.Vannikov, A.C.Saidov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **228**, 87 (1993)
31. A.Peled, L.B.Schein. *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 422 (1988)
32. M.A.Abkowitz, K.M.McGrane, F.E.Knier, M.Stolka. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **183**, 2157 (1990)
33. M.A.Abkowitz, M.Stolka. *Solid State Commun.*, **78**, 269 (1991)
34. P.M.Borsenberger, L.Pautmeier, H.Bässler. *J. Chem. Phys.*, **94**, 5447 (1991)
35. G.Verbeek, M.Van der Auweraer, F.C.DeSchryver, C.Geelen, D.Terrell, S.DeMeuter. *Chem. Phys. Lett.*, **188**, 85 (1992)
36. M.A.Abkowitz, M.Stolka, M.Morgan. *J. Appl. Phys.*, **52**, 3453 (1981)
37. S.J.Santos Lemus, J.Hirsch. *Philos. Mag. B*, **53**, 25 (1986)
38. M.Stolka, J.F.Yanus, D.M.Pai. *J. Phys. Chem.*, **88**, 4707 (1984)
39. Y.Yamaguchi, M.Yokoyama. *J. Appl. Phys.*, **70**, 3726 (1991)
40. T.Kitamura, M.Yokoyama. *J. Appl. Phys.*, **69**, 821 (1991)
41. Y.Yamaguchi, T.Fujima, M.Yokoyama. *J. Appl. Phys.*, **70**, 855 (1991)
42. A.Yu.Kryukov, A.Saidov, A.V.Vannikov. *Mendeleev Commun.*, 15 (1991)
43. A.Yu.Kryukov, A.Saidov, A.V.Vannikov. *Thin Solid Films*, **209**, 84 (1992)
44. А.Г.Тюрин, А.Ю.Крюков, Т.С.Журавлева, А.В.Ванников. *Высокомолекулярные соединения*, **30Б**, 793 (1988)
45. A.V.Vannikov, A.Yu.Kryukov, A.G.Tyurin, T.S.Zhuravleva. *Phys. Status Solidi (A)*, **115**, K47 (1989)
46. A.V.Vannikov, A.Yu.Kryukov. *J. Inf. Rec. Mat.*, **18**, 341 (1990)
47. А.Ю.Крюков, А.Ч.Саидов, А.В.Ванников. *Хим. физика*, **10**, 567 (1991)
48. P.M.Borsenberger, H.Bässler. *Phys. Status Solidi (B)*, **170**, 291 (1992)
49. H.-Y.Yuh, D.M.Pai. *J. Imag. Sci. Tech.*, **36**, 477 (1992)
50. P.M.Borsenberger, J.J.Fitzgerald. *J. Phys. Chem.*, **97**, 4815 (1993)
51. M.Sugiuchi, H.Nishizawa. *J. Imag. Sci. Tech.*, **37**, 245 (1993)
52. H.Bässler. *Phys. Status Solidi (B)*, **107**, 9 (1981)
53. H.Bässler. *Philos. Mag. B*, **50**, 347 (1984)
54. R.Richert, L.Pautmeier, H.Bässler. *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 547 (1989)
55. L.Pautmeier, R.Richert, H.Bässler. *Philos. Mag. Lett.*, **59**, 325 (1989)
56. L.Pautmeier, R.Richert, H.Bässler. *Synth. Metals*, **37**, 271 (1990)
57. L.Pautmeier, R.Richert, H.Bässler. *Philos. Mag. B*, **63**, 587 (1991)
58. R.Jankowiak, K.D.Rockwitz, H.Bässler. *J. Phys. Chem.*, **87**, 552 (1983)
59. U.Rauscher, H.Bässler. *Macromolecules*, **23**, 398 (1990)
60. A.Miller, E.Abrahams. *Phys. Rev.*, **120**, 745 (1960)
61. L.Pautmeier. PhD, Philipps-Universität, Marburg, 1991
62. M.A.Abkowitz, H.Bässler, M.Stolka. *Philos. Mag. B*, **63**, 201 (1991)
63. Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, Москва, 1979. Гл.12
64. И.М.Лифшиц, С.А.Гредескул, Л.А.Пастур. *Введение в теорию неупорядоченных систем*. Наука, Москва, 1982. Гл. 4
65. Дж.Займан. *Модели беспорядка*. Мир, Москва, 1982. Гл. 9
66. В.Л.Бонч-Бруевич, И.П.Звягин, Р.Кайпер, А.Г.Миронов, Р.Эндерлайн, Б.Эссер. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников*. Наука, Москва, 1981. Гл.3
67. P.M.Borsenberger, L.Pautmeier, H.Bässler. *Phys. Rev. B*, **46**, 12145 (1992)
68. H.Scher, M.Lax. *Phys. Rev. B, Solid State*, **7**, 4491 (1973)
69. H.Scher, M.Lax. *Phys. Rev. B, Solid State*, **7**, 4502 (1973)
70. H.Scher, E.W.Montroll. *Phys. Rev. B, Solid State*, **12**, 2455 (1975)
71. M.F.Shlesinger. *J. Stat. Phys.*, **10**, 421 (1974)
72. L.B.Schein, J.X.Mack. *Chem. Phys. Lett.*, **149**, 109 (1988)
73. J.X.Mack, L.B.Schein, A.Peled. *Phys. Rev. B, Solid State*, **39**, 7500 (1989)
74. L.B.Schein, D.Glatz, J.C.Scott. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 472 (1990)

75. С.И.Пекар. *Исследования по электронной теории кристаллов*. Гостехиздат, Москва, 1951
76. *Полярны*. (Под ред. Ю.А.Фирсова). Наука, Москва, 1975
77. П.С.Зырянов, М.И.Клингер. *Квантовая теория явлений электронного переноса в кристаллических полупроводниках*. Наука, Москва, 1976
78. М.И.Клингер. *Успехи физ. наук.*, **146**, 105 (1985)
79. D.Emin. In *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors*. (Eds P.G.LeComber, J.Mort). Academic Press, New York, 1973. Ch. 7
80. D.H.Dunlap, V.M.Kenkre. *University of New Mexico Preprint*, 1991
81. V.M.Kenkre, D.H.Dunlap. *Philos. Mag. B*, **65**, 831 (1992)
82. L.Th.Pautmeier, J.C.Scott, L.B.Schein. *Chem. Phys. Lett.*, **197**, 568 (1992)
83. R.A.Marcus. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155 (1964)
84. С.В.Новиков, А.В.Ванников. *Хим. физика*, **10**, 1692 (1991)
85. S.V.Novikov, A.V.Vannikov. *Chem. Phys. Lett.*, **182**, 598 (1991)
86. С.В.Новиков, А.В.Ванников. *Хим. физика*, **12**, 90 (1993)
87. S.V.Novikov, A.V.Vannikov. *Chem. Phys.*, **169**, 21 (1993)
88. S.V.Novikov, A.V.Vannikov. *Philos. Mag. B*, в печати
89. P.L.Bhatnagar, E.P.Gross, M.Krook. *Phys. Rev.*, **94**, 511 (1954)
90. T.Sasakawa, T.Ikeda, S.Tazuke. *Macromolecules*, **22**, 4253 (1989)
91. J.Ulanski, J.Sielski, D.T.Glatzhofer, M.Kryszewski. *J. Phys. D*, **23**, 75 (1990)
92. P.M.Borsenberger, L.Pautmeier, R.Richert, H.Bässler. *J. Chem. Phys.*, **94**, 8276 (1991)
93. А.В.Ванников, В.К.Матвеев, В.П.Сичкар, А.П.Тютнев. *Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства*. Наука, Москва, 1982
94. А.П.Тютнев, А.В.Ванников, Г.С.Мингалеев. *Радиационная электрофизика органических диэлектриков*. Энергоатомиздат, Москва, 1989
95. D.D.C.Bradley. *Chem. Brit.*, **27**, 719, (1991)
96. M.Hiramoto, J.Tani, M.Yokoyama. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 666 (1993)
97. G.Gustafsson, Y.Cao, G.M.Treacy, F.Klaveretter, N.Colaneri, A.J.Heeger. *Nature*, **357**, 477 (1992)
98. A.V.Vannikov, A.Ch.Saidov. *Mendeleev Commun.*, 54 (1993)
99. С.Hosokawa, H.Higashi, T.Kusumoto. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3238 (1993)
100. D.Braun, G.Gustafsson, D.McBranch, A.J.Heeger. *J. Appl. Phys.*, **72**, 564 (1992)
101. D.Braun, A.J.Heeger. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982 (1991)
102. P.L.Burn, A.B.Holmes, A.Kraft, D.D.C.Bradley, A.R.Brown, R.H.Friend, R.W.Gymer. *Nature*, **356**, 47 (1992)
103. P.L.Burn, A.B.Holmes, A.Kraft, D.D.C.Bradley, A.R.Brown, R.H.Friend. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 32 (1992)
104. A.R.Brown, D.D.C.Bradley, J.H.Burroughes, R.H.Friend, N.C.Greenham, P.L.Burn, A.B.Holmes, A.Kraft. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2793 (1992)
105. D.Braun, D.Moses, C.Zhang, A.J.Heeger. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 3092 (1992)
106. A.R.Brown, N.C.Greenham, J.H.Burroughes, D.D.C.Bradley, R.H.Friend, P.L.Burn, A.Kraft, A.B.Holmes. *Chem. Phys. Lett.*, **200**, 46 (1992)
107. Z.Yang, I.Sokolik, F.E.Karasz. *Macromolecules*, **26**, 1188 (1993)
108. Y.Ohmori, M.Uchida, K.Muro, K.Yoshino. *Solid State Commun.*, **80**, 605 (1991)
109. Y.Ohmori, M.Uchida, K.Muro, K.Yoshino. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1938 (1991)
110. G.Grem, G.Leditzky, B.Ulrich, G.Leising. *Adv. Mater.*, **4**, 36 (1992)
111. Y.Ohmori, M.Uchida, K.Muro, K.Yoshino. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1941 (1991)
112. J.Kido, M.Kohda, K.Okuyama, K.Nagai. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 761, (1992)
113. N.Sato, M.Lodlund, R.Lazzaroni, W.R.Salaneck, J.-L.Bredas, D.D.C.Bradley, R.H.Friend, K.E.Ziemelis. *Chem. Phys.*, **160**, 299 (1992)
114. J.Kido, K.Nagai, Y.Okamoto, T.Skotheim. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2760 (1991)
115. J.Kido, K.Nagai, Y.Okamoto, T.Skotheim. *Chem. Lett.*, 1267 (1991)
116. С.Hosokawa, N.Kawasaki, S.Sakamoto, T.Kusumoto. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2503 (1992)
117. J.Kido, K.Hongawa, M.Kohda, K.Nagai, K.Okuyama. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L960 (1992)
118. C.Zhang, D.Braun, A.J.Heeger. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 5177 (1993)
119. Y.Gao, K.T.Park. *J. Appl. Phys.*, **73**, 7894 (1993)
120. D.D.C.Bradley, R.H.Friend, K.S.Wong, W.Hayer, M.Linderberger, S.Roth. In *Electronic Properties of Conjugated Polymers*. (Eds H.Kuzmany, M.Mehring, S.Roth). Springer-Verlag, Berlin, 1987. P.107
121. K.F.Voss, C.M.Foster, L.Smilowitz, D.Mihailovic, S.Askari, G.Srdanov, Z.Ni, S.Shi, A.J.Heeger, F.Wudl. *Phys. Rev. B*, **43**, 5109 (1991)
122. J.M.Oberski, A.Greiner, H.Bässler. *Chem. Phys. Lett.*, **184**, 391 (1991)
123. N.F.Colaneri, D.D.C.Bradley, R.H.Friend, P.L.Burn, A.B.Holmes, C.W.Spangler. *Phys. Rev. B*, **42**, 11670 (1990)
124. U.Lemmer, R.F.Mahrt, Y.Wada, A.Greiner, H.Bässler, E.O.Gobel. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2827 (1993)
125. R.Mahrt, J.Yang, A.Greiner, H.Bässler, D.D.C.Bradley. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 415 (1990)
126. U.Rauscher, H.Bässler, D.D.C.Bradley, M.Hennecke. *Phys. Rev. B*, **42**, 9830 (1990)
127. M.Deussen, H.Bässler. *Chem. Phys.*, **164**, 247 (1992)
128. А.Ю.Крюков, А.В.Ванников, А.А.Пахратдинов, Х.-Х.Хорхольд, И.Опферманн. *Высокомолекулярные соединения*, **32A**, 348 (1990)
129. S.Heun, R.F.Mahrt, A.Greiner, U.Lemmer, Y.Wada, H.Bässler, D.A.Holliday, D.D.C.Bradley, P.L.Burn, A.B.Holmes. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **5**, 247 (1993)
130. P.Gomes de Costa, E.M.Conwell. *Phys. Rev. B*, **48**, 1993 (1993)
131. L.S.Swanson, J.Shinar, A.R.Brown, D.D.C.Bradley, R.H.Friend, P.L.Burn, A.Kraft, A.B.Holmes. *Phys. Rev. B*, **46**, 15072 (1992)
132. L.S.Swanson, P.A.Lane, J.Shinar, F.Wudl. *Phys. Rev. B*, **44**, 10617 (1991)
133. E.L.Frankevich, A.A.Lymarev, I.Sokolik, F.E.Karasz, S.Blumstengel, R.H.Baughman, H.-H.Horhold. *Phys. Rev. B*, **46**, 9320 (1992)
134. H.Antoniadis, B.R.Hsieh, M.A.Abkowitz, M.Stolka. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3167 (1993)
135. M.Onoda, S.Morita, H.Nakayama, K.Yoshino. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L82 (1993)
136. В.С.Фоменко. *Эмиссионные свойства материалов (Справочник)*. Наукова думка, Киев, 1981
137. H.-H.Horhold, M.Helbig. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **12**, 229 (1987)
138. H.-H.Horhold, M.Helbig, D.Weiss, D.Raabe. *Mater. Sci. Forum*, **62-64**, 411 (1990)
139. А.В.Ванников, А.Д.Гришина, Е.И.Меркулов. *Высокомолекулярные соединения*, **18A**, 183 (1976)
140. C.Adachi, T.Tsutsui, S.Saito. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 799 (1990)
141. Y.Hamada, T.Sano, M.Fujita, T.Fujii, Y.Nishio, K.Shibata. *Chem. Lett.*, 905 (1993)
142. Y.Kanemitsu, Sh.Imamura. *J. Appl. Phys.*, **67**, 3728 (1990)
143. D.M.Pai. In *Progress in Basic Principles of Imaging Systems*. (Eds T.Granger, E.Moizar). Briunschweig, 1987. P.585
144. D.M.Pai, B.E.Springlett. *Rev. Mod. Phys.*, **65**, 163 (1993)
145. P.J.Melz, R.B.Champ, C.Chiou, C.S.Keller, L.C.Licican, P.R.Nieman, M.D.Shattuck, W.J.Weiche. *Photogr. Sci. Eng.*, **21**, 73 (1975)
146. К.Као, В.Хуанг. *Перенос электронов в твердых телах. Электрические свойства органических полупроводников*. Мир, Москва, 1984
147. A.V.Vannikov, T.S.Zhuravleva. *Mol. Electron.*, **5**, 63 (1989)
148. Т.С.Журавлева, А.В.Ванников. В кн. *Химия и технология высокомолекулярных соединений. Вып. 28. (Итоги науки и техники)*. ВИНИТИ, Москва, 1991. С.99
149. A.Assadi, Y.Fu, M.Willander, Ch.Swensson. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 1696 (1993)
150. I.D.Parker, R.W.Gymer, M.G.Harrison, R.H.Friend, H.Ahmed. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1519 (1993)

ELECTRON TRANSPORT AND ELECTROLUMINESCENCE IN POLYMER LAYERS**A.V.Vannikov, A.D.Grishina, S.V.Novikov***A.N.Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences**31, Leninsky Prosp., 117071 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-0846*

Charge carrier (electron and hole) transport in disordered polymer dielectric matrices, electroluminescence phenomena in transport layers of various structures, and carrier injection into transport layer through an interface with other solid layer are discussed. A vast amount of experimental data on the influence of temperature, electric field, concentration of transport centres, and structure of polymer matrix and transport site on the charge carrier mobility are considered. Also we consider most reliable, capable to explain a whole collection of the experimental data, theoretical models of charge carrier transport in the media discussed.

Bibliography — 150 references.

Received 12th October 1993