

руемому току, что делает их особенно чувствительными к деградации платы транзисторов, которая ответственна за их включение и выключение. В связи с этим для OLED-дисплеев с активной матрицей нужны особенно надёжные и стабильные управляющие транзисторы. Таким образом, производители дисплеев были вынуждены использовать для транзисторных плат поликристаллический кремний вместо менее дорогого аморфного кремния. Исследования, направленные на решение этой проблемы, продолжаются, компании пытаются разработать новые материалы или новые методы отжига, но проблема остаётся. Ещё одной проблемой является структурирование дисплея, т.е. определение пикселей. В настоящее время в промышленности используются в основном теневые маски, которые прекрасно подходят для небольших дисплеев, но трудно масштабируются до больших размеров. Большие маски гнутся и образуют пыль, и оба эти вопроса — производственные. Возможно, разработка эффективных OLET-устройств позволит решить эту болезненную проблему. Хотя развитие материалов и конструкций продолжается, большинство фундаментальных вопросов решено лишь частично, а вопросы изготовления эффективных OLED требуют особого внимания.

Судя по количеству научных центров и компаний, вовлечённых в исследования и разработки, а также по объёмам инвестируемых средств, производство OLED-дисплеев является одной из самых быстро растущих отраслей в мире. Samsung SDI, RGTdisplay, Pioneer, Univision Technology Inc., Philips — первая пятёрка мировых компаний, которая сегодня поставяет на рынок до 80 % OLED-панелей, причём доля компании Samsung составляет около 50 %. По данным исследовательской американской компании iSuppli, в Китае около 40 институтов и предприятий занимаются OLED-технологиями. В ряде стран научные исследования и разработки поддерживаются правительством на уровне национальных программ, такие программы есть в США, Японии, Европейском союзе, Китае. Следует сожалеть об отсутствии аналогичной национальной программы в России, где работы в этой исключительно перспективной области органической фотоники проводятся небольшим числом научных групп.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке ООО "Оптоган — Органические световые решения" и гранта РФФИ (12-03-00839). Автор благодарен своим коллегам В.С. Лебедеву, А.А. Ващенко и Р.Б. Васильеву.

Список литературы

1. Park S H et al. *Nature Photon.* **3** 297 (2009)
2. Forrest S R *Nature* **428** 911 (2004)
3. Capelli R et al. *Nature Mater.* **9** 496 (2010)
4. Son H J et al. *Energy Environ. Sci.* **5** 8158 (2012)
5. Shahin S, Gangopadhyay P, Norwood R *Proc. SPIE* **8471** 84710D (2012)
6. Wu J-L et al. *ACS Nano* **5** 959 (2011)
7. Ellingson R J et al. *Nano Lett.* **5** 865 (2005)
8. Schaller R D et al. *Nano Lett.* **6** 424 (2006)
9. Tang C W, VanSlyke S A *Appl. Phys. Lett.* **51** 913 (1987)
10. Burroughes J H et al. *Nature* **347** 539 (1990)
11. Ohtsu M (Ed.) *Nanophotonics and Nanofabrication* (Wenheim: Wiley-VCH, 2009)
12. Бочкарев М Н, Витухновский А Г, Каткова М А *Органические светоизлучающие диоды (OLED)* (Нижний Новгород: ДЕКОМ, 2011)

13. Tu C-C et al. *Appl. Phys. Lett.* **98** 213102 (2011)
14. Cheng K-Y et al. *Nano Lett.* **11** 1952 (2011)
15. Васильев Р Б, Дирин Д Н, Гасков А М *Успехи химии* **80** 1190 (2011) [Vasiliev R B, Dirin D N, Gaskov A M *Russ. Chem. Rev.* **80** 1139 (2011)]
16. Anikeeva P O et al. *Nano Lett.* **9** 2532 (2009)
17. Wood V et al. *Nano Lett.* **9** 2367 (2009)
18. Ващенко А А и др. *Письма в ЖЭТФ* **96** 118 (2012) [Vashchenko A A et al. *JETP Lett.* **96** 113 (2012)]
19. Förster Th *Ann. Physik* **437** 55 (1948)

PACS numbers: 72.80.Le, 72.80.Tm, 73.40.Lq, 73.61.Le, 73.61.Ph
DOI: 10.3367/UFNr.0183.201306i.0657

Органическая оптоэлектроника на основе композитных (полимер — неорганические наночастицы) материалов

А.Н. Алёшин

Нанокompозитные материалы на основе проводящих полимеров и неорганических наночастиц представляют большой интерес в связи с их практическим применением в устройствах органической электроники, таких как органические светодиоды (ОСД) (Organic Light-Emitting Diodes — OLEDs), органические полевые транзисторы (ОПТ) (Organic Field-Effect Transistors — OFETs), солнечные батареи, ячейки памяти и др. [1–5]. Элементы органической электроники на основе гибридных (полимер — неорганические наночастицы) материалов совместимы с технологией печатной органической электроники, которая в настоящее время является одной из самых многообещающих и перспективных благодаря её высокой производительности и низкой себестоимости.

Интеграция на наноуровне органических (полимер) и неорганических (наночастицы) материалов позволяет создавать оптоэлектронные структуры, совмещающие в себе технологичность трёхмерной (3D) полимерной матрицы с уникальными электрическими и оптическими свойствами неорганических наночастиц (0D-квантовые точки размером около 10 нм). В таких структурах оба компонента работают совместно, позволяя управлять цветом излучения ОСД. При этом вид спектра излучения зависит от типа полимера и от вида, размера и функционализации наночастиц. В частности, для получения излучения белого цвета необходимо совместить в одной структуре материалы, излучающие в синей, зелёной и красной (или синей и оранжевой) областях спектра. Комбинация эмиттеров, излучающих в различных спектральных областях, требует понимания и контроля процессов переноса носителей заряда в таких системах, где транспорт экситонов из более широкозонного эмиттера (синего) в более узкозонный (оранжевый, красный) может приводить к излучению света только из узкозонного материала при 100%-ной эффективности переноса энергии.

Управление процессами переноса заряда для достижения последовательной эмиссии света из всех имеющихся в активном слое ОСД материалов является наиболее важной задачей для получения эмиссии белого

А.Н. Алёшин. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, РФ. E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

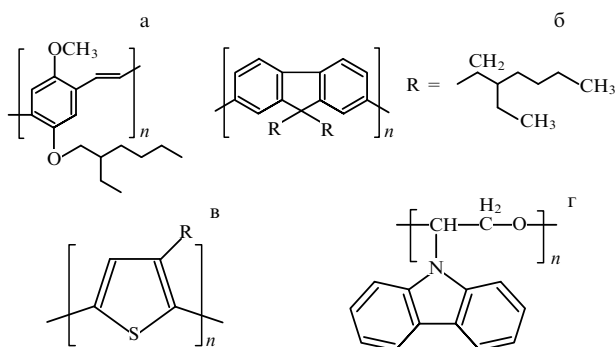


Рис. 1. Структура молекул полупроводниковых полимеров, используемых в устройствах органической электроники: (а) МЕН-PPV (poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]) ($E_g \approx 2,34$ эВ); (б) PFO (poly(2,7-9,9-di(oxy-2,5,8-trioxadecane)fluorene)) ($E_g \approx 2,9$ эВ); (в) РЗНТ (poly(3-hexylthiophene)) ($E_g \approx 2,0$ эВ); (г) PVK (poly(N-vinylcarbazole)) ($E_g \approx 3,6$ эВ).

цвета. Для решения этой задачи необходимо сочетание оптимального подбора излучающих компонентов активного слоя ОСД, их относительных концентраций и возможности управления их взаимодействием на молекулярном уровне.

Одним из перспективных путей создания недорогих белых ОСД большой площади, наносимых из раствора на подложки методами струйной печати, является совмещение нескольких излучающих материалов в одном активном слое. Такой подход реализуется смешением в активном слое двух или трёх полимеров, излучающих в различных областях спектра, что позволяет управлять цветом излучения, или посредством легирования более широкозонного материала узкозонным, при этом более широкозонный материал является средой для переноса носителей заряда. Важными направлениями в этой области являются разработка белых ОСД на основе смеси полимеров [6, 7] и создание гибридных (полимер – неорганические наночастицы) активных слоёв для белых ОСД [2]. Недавно нами были проведены интенсивные исследования свойств полученных нами как гибридных (полимер – неорганические наночастицы) активных слоёв для белых ОСД [8–12], так и ОСД на основе полимеров, легированных полимерными наночастицами [13], излучающими в различных диапазонах видимого спектра — от ультрафиолетовой до инфракрасной области.

Используемые в наших исследованиях полимеры, структура молекул которых показана на рис. 1 (производные полифениленвинилена (PPV), полифлуорена (PFO), поливинилкарбазола (PVK) и др.), растворимы в обычных органических растворителях, а наносимые из растворов неорганические полупроводниковые наночастицы (ZnO, Si, CdS, CdSe и др.) имеют диаметр порядка 10–50 нм и ширину запрещённой зоны E_g от $\approx 1,8$ эВ (Si) до $\approx 3,35$ эВ (ZnO). Это открывает возможности для нанесения композитов из растворов как на обычные стеклянные, так и на гибкие подложки с использованием технологии струйных принтеров. Ожидается, что параметры ОСД на основе многослойных композитных структур должны быть выше, чем у чисто полимерных ОСД, благодаря эффективной излучательной рекомбинации как в полимере, так и в наночастицах, а также в образуемых ими комплексах [2]. Важным преимуществом композитных ОСД-структур является тот факт, что

характерные времена релаксации носителей заряда в них существенно меньше (на 2–3 порядка), чем в структурах на основе жидких кристаллов, а введение неорганических наночастиц в полимерную матрицу замедляет деградацию гибридной структуры и увеличивает срок службы таких приборов.

Как показано в работах [8–12], использование композитных активных слоёв ОСД на основе полупроводниковых сопряжённых полимеров и полупроводниковых неорганических наночастиц открывает широкие возможности управления цветом излучения активных слоёв ОСД. Управлять цветом излучения композитного активного слоя ОСД можно несколькими способами:

- 1) подбором типа полимера и вида наночастиц;
- 2) изменением соотношения концентраций полимера и наночастиц в композите;
- 3) изменением размера и функционализацией наночастиц;
- 4) приложением внешнего электрического поля.

В первом случае использование полимеров, производных PPV, позволяет получить излучение красного, зелёного и даже синего цвета, производные PFO дают зелёный и синий цвет, и, наконец, производные PVK обеспечивают излучение синего цвета. Использование в композитах полупроводниковых наночастиц даёт возможность получить излучение в широком диапазоне: от красного (Si) до синего (ZnO).

Типичные спектры поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) плёнок PFO и композита PFO:ZnO (1,0:0,2) показаны на рис. 2а, а МЕН-PPV и МЕН-PPV:ZnO (2:1) — на рис. 2б. Как видно из рис. 2а, спектры поглощения плёнки PFO и композитной плёнки PFO:ZnO (концентрация ZnO ≈ 17 весовых %, 1,0:2) имеют максимумы при длине волны $\lambda \approx 380$ нм, однако в случае гибридной

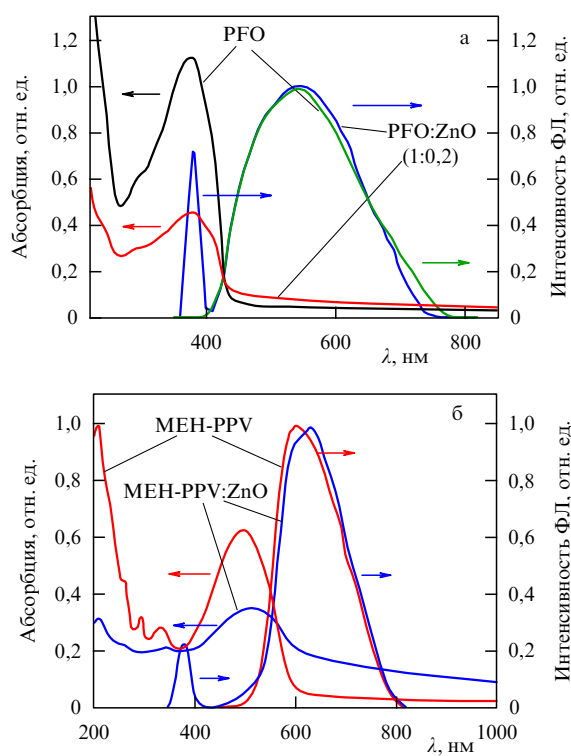


Рис. 2. Спектры поглощения и фотолюминесценции: (а) плёнок PFO и PFO:ZnO (1,0:0,2); (б) плёнок МЕН-PPV и МЕН-PPV:ZnO (2:1).

плёнки абсолютное значение этого максимума ниже, а в спектральном диапазоне $\lambda > 430$ нм наблюдается слабая полоса поглощения. Отсюда следует, что введение в полимерную матрицу наночастиц ZnO приводит к снижению поглощения в такой композитной плёнке, т.е. она становится более прозрачной. Этот факт подтверждает наличие взаимодействия между молекулами полимера и неорганическими наночастицами. Спектры ФЛ плёнок PFO и PFO:ZnO при различных соотношениях концентраций полимера и наночастиц ZnO (1:0,2; 1:1), полученные в работе [12], показывают, что введение наночастиц ZnO в PFO приводит к смещению максимума ФЛ от $\lambda \approx 580$ нм (чистый PFO) в более коротковолновую спектральную область (гибридные плёнки PFO:ZnO). Возрастание концентрации наночастиц ZnO приводит к увеличению интенсивности пика ФЛ в области $\lambda \approx 380$ нм, связанного с ФЛ наночастиц ZnO, и к уменьшению интенсивности ФЛ при $\lambda \approx 580$ нм, относящейся к PFO. Изменяя соотношение концентраций полимера и наночастиц в гибридных плёнках PFO:ZnO, можно получить как эмиссию в зелёной области спектра (чистый PFO и 1:0,2), так и эмиссию белого цвета PFO:ZnO (1:1) [12].

Аналогичная картина наблюдается и для другого оптически активного полимера — МЕН-PPV и его композитов МЕН-PPV:ZnO (концентрация наночастиц ZnO ≈ 33 весовых %, весовое соотношение полимера и наночастиц 2:1). Как видно из рис. 2б, спектры поглощения как плёнок МЕН-PPV, так и композитных плёнок МЕН-PPV:ZnO имеют максимумы при $\lambda \approx 500$ нм, причём, как и в случае PFO:ZnO, введение наночастиц ZnO в матрицу полимера МЕН-PPV приводит к уменьшению интенсивности поглощения в композитной плёнке по сравнению с интенсивностью поглощения в плёнке МЕН-PPV, что ещё раз подтверждает наличие взаимодействия между молекулами полимера МЕН-PPV и наночастиц ZnO. Спектры ФЛ плёнок МЕН-PPV и МЕН-PPV:ZnO, представленные на рис. 2б, показывают, что введение в полимерную матрицу наночастиц ZnO приводит к смещению положения максимума ФЛ от $\lambda \approx 600$ нм (МЕН-PPV) к $\lambda \approx 640$ нм (МЕН-PPV:ZnO). Возрастание концентрации наночастиц ZnO обуславливает появление пика ФЛ при $\lambda \approx 380$ нм, связанного с ФЛ наночастиц ZnO [19].

Проведённые исследования кинетики ФЛ плёнок МЕН-PPV и МЕН-PPV:ZnO (ZnO ≈ 33 весовых %) позволили оценить характерные времена релаксации возбуждённых состояний, используя соотношение для интенсивности ФЛ $I_{FL} \sim \exp(-t/\tau)$, где τ — время жизни возбуждённых состояний. Полученные значения τ показывают, что время жизни возбуждённых состояний МЕН-PPV в максимуме спектра ФЛ ($\lambda \approx 650$ нм) составляет $\tau \approx 2,5$ мс, что в 1,4 раза больше, чем время жизни носителей в максимуме спектра ФЛ композитной плёнки МЕН-PPV:ZnO ($\tau \approx 1,8$ мс при $\lambda \approx 650$ нм). Таким образом, время жизни возбуждённых состояний в плёнке чистого МЕН-PPV снижается при введении в полимерную матрицу наночастиц ZnO, что указывает на возрастание концентрации дефектов в полимерной цепи МЕН-PPV [11].

Исследования спектров ФЛ композитных плёнок на основе производных МЕН-PPV, PFO и наночастиц ZnO показали общие закономерности, присущие таким системам, для которых характерно наличие двух максимумов

в голубой (ZnO) и зелёной — красной (полимер) спектральных областях. С увеличением концентрации наночастиц ZnO наблюдалось смещение спектров ФЛ в ультрафиолетовую область и "концентрационное" гашение интенсивности ФЛ полимера [9, 11, 12], что позволяет модулировать длину волны ФЛ между различными диапазонами видимого спектра и при определённых соотношениях концентраций компонентов композита получить эмиссию белого цвета [9, 11, 12]. Наблюдаемые спектры ФЛ свидетельствуют о переносе заряда между полимерной матрицей и наночастицами ZnO и о формировании комплексов с переносом заряда, проявляющимся в спектре ФЛ композитных плёнок. Одновременная совместная эмиссия из обоих компонентов композита обеспечивается частичным подавлением процесса полного переноса энергии от излучающих в синей области наночастиц ZnO к излучающим в зелёной — оранжево-красной областях полимерам — PFO и МЕН-PPV [9, 11, 12].

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) композитных плёнок на основе производных МЕН-PPV и наночастиц ZnO следуют степенному закону $I(V) \propto V^\beta$ с тремя различными показателями степени: $\beta \approx 1$; $\beta \approx 2,5-3,0$; $\beta \approx 1,5$. Характерные для ВАХ асимметричность, нелинейность и следование степенному закону напоминают механизм транспорта, определяемый токами, ограниченными пространственным зарядом. Характер релаксации тока со временем зависит от приложенного напряжения и определяется переходом носителей в локализованные состояния [9].

Как показано в работах [8, 9, 11], при определённом соотношении концентраций полимера (производные PPV) и наночастиц ZnO становится возможным модулировать длину волны ФЛ между красным и зелёным [8, 9], а также между светло-синим и тёмно-синим цветами [11] при приложении планарного электрического поля к такому композитному активному слою ОСД. Этот эффект в случае композитных плёнок на основе сополимеров PPV и наночастиц ZnO проявляется в подавлении электрическим полем напряжённостью более 2×10^4 В см⁻¹ излучения полимера в зелёной спектральной области, что связано с зависящей от электрического поля эксимерной ФЛ и диссоциацией комплексов на основе ароматических компонентов сополимера и наночастиц ZnO под действием электрического поля [9]. При этом в композитных плёнках на основе сополимеров PPV и наночастиц ZnO было обнаружено образование эксиплексных состояний, связывающих носители заряда полимерной матрицы и в неорганических наночастицах [9, 11]. Данный эффект открывает возможность модуляции цвета излучения ОСД планарным электрическим полем, что существенно упрощает технологию производства полимерных ОСД.

На рисунке 3 представлены зонные диаграммы структур Au — PFO:ZnO — Al и Au — МЕН-PPV:ZnO — Al, исследованных в работах [11, 12]. Видно, что механизм формирования возбуждённых состояний в структуре полимер — наночастицы подразумевает наличие нескольких каналов излучательной рекомбинации, а также эффективный перенос заряда между компонентами композитов [8–12]:

1) возбуждение носителей на высшей занятой молекулярной орбитали (Highest Occupied Molecular Orbital — НОМО) и переход их на низшую свободную молеку-

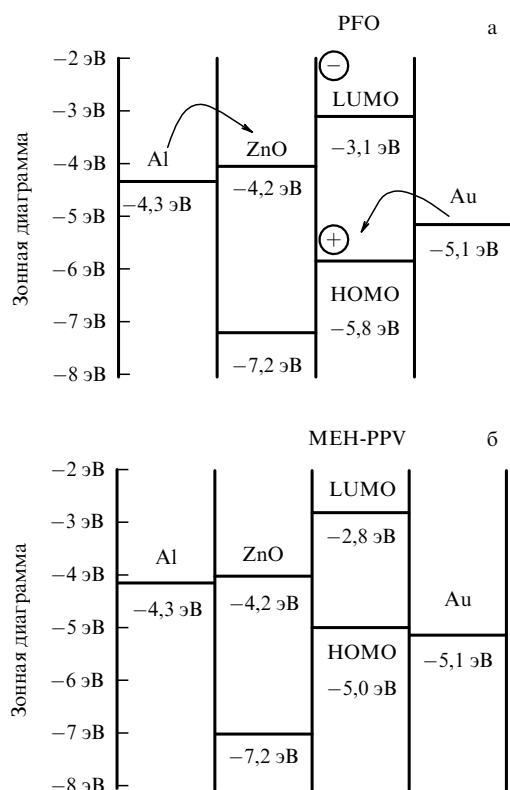


Рис. 3. Зонные диаграммы структур Au-PFO:ZnO-Al (а) и Au-MEH-PPV:ZnO-Al (б).

лярную орбиталь (Lowest Unoccupied Molecular Orbital — LUMO) в полимере (МЕН-PPV, PFO и др.) и их последующая рекомбинация, включая экситонный канал;

2) рекомбинация зона-зона в наночастицах ZnO, включая примесные уровни;

3) формирование комплексов полимер-наночастицы, включая возбуждённые состояния на границе раздела полимер-наночастица (эксиплексы).

Рекомбинация через эксиплексные состояния в композитных плёнках полимер-наночастицы ZnO подразумевает захват носителей посредством: а) туннельной инжекции; б) эксиплексных состояний (без барьера). Последний механизм включает в себя захват носителей и формирование "эксиплексного" состояния и излучательную рекомбинацию "эксиплекс"-комплекс с переносом заряда, которая может контролироваться планарным электрическим полем.

Параметры эксиплексных состояний в композитных плёнках МЕН-PPV:ZnO (ZnO $\approx$ 10 весовых %) были оценены из кинетики ФЛ, $I_{PL} \sim \exp(-t/\tau)$, где τ — время жизни носителей. Установлено, что значения τ ($\sim$ 164 нс) для эксиплексных состояний при $\lambda \approx$ 420 нм в пять раз превышают значения τ для компонентов композита: ZnO ($\sim$ 29 нс при $\lambda \approx$ 380 нм) и МЕН-PPV ($\sim$ 24 нс при $\lambda \approx$ 630 нм), что доказывает формирование эксиплексных состояний в композитных плёнках на основе полупроводниковых полимеров и неорганических наночастиц [11].

Новым направлением работ в области органической электроники являются впервые полученные в 2003 г. светоизлучающие (СИ) органические полевые транзисторы (СИ-ОПТ) (LE-OFETs), которые совмещают в себе эмиссионные свойства ОСД с переключающими свойствами ОПТ [14]. Особенности СИ-ОПТ заключаются в том, что они могут работать как в униполярном [14, 15], так и в амбиполярном [16–18] режимах; для них характерно наличие электронно-дырочного (p-n) перехода, контролируемого напряжением на затворе; в них наблюдается эмиссия света из зоны перекрытия инжектированных носителей. Структура СИ-ОПТ, иллюстрирующая инжекцию электронов и дырок из истока и стока в амбиполярном режиме, представлена на рис. 4.

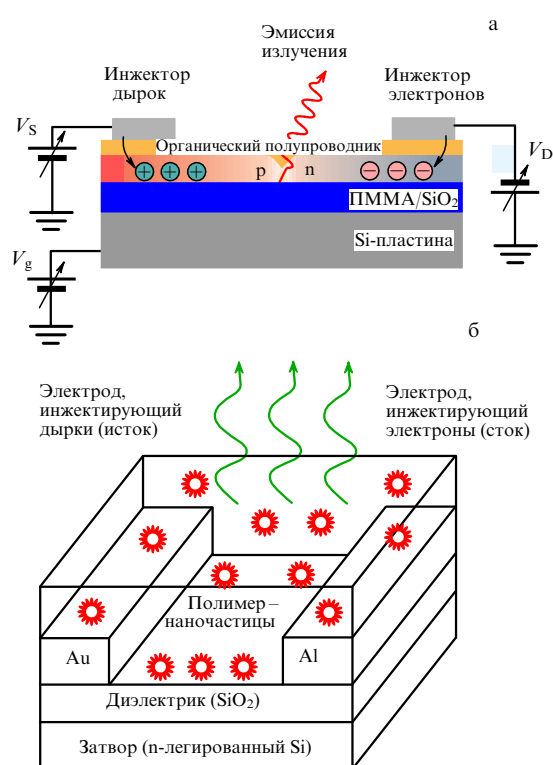


Рис. 4. (а) Принципиальная схема работы СИ-ОПТ; V_S , V_g и V_D — напряжения на истоке, затворе и стоке соответственно; ПММА — полиметилметакрилат. (б) Структура СИ-ОПТ на основе плёнки PFO:ZnO.

сторы (СИ-ОПТ) (LE-OFETs), которые совмещают в себе эмиссионные свойства ОСД с переключающими свойствами ОПТ [14]. Особенности СИ-ОПТ заключаются в том, что они могут работать как в униполярном [14, 15], так и в амбиполярном [16–18] режимах; для них характерно наличие электронно-дырочного (p-n) перехода, контролируемого напряжением на затворе; в них наблюдается эмиссия света из зоны перекрытия инжектированных носителей. Структура СИ-ОПТ, иллюстрирующая инжекцию электронов и дырок из истока и стока в амбиполярном режиме, представлена на рис. 4.

В последние годы в работах различных авторов были продемонстрированы СИ-ОПТ с активным слоем, состоящим из монополимеров [14–18], полимерных смесей [19], двух полимерных [20] или трёх полимерных [21] слоёв. При этом эффективность излучения трёхслойного СИ-ОПТ оказалась сравнимой с эффективностью эквивалентных ОСД и даже превышала её [21]. Однако до начала наших исследований в литературе не было информации относительно СИ-ОПТ на основе нанокompозитных материалов, включающих в себя полупроводниковые полимеры и неорганические наночастицы.

СИ-ОПТ с композитными активными слоями на основе растворимых полимеров PFO и МЕН-PPV и полупроводниковых наночастиц ZnO были продемонстрированы в наших недавних работах [22–24]. В качестве полимерной матрицы для СИ-ОПТ были выбраны PFO — перспективный стабильный полимер для активных слоёв зелёных ОСД — и широко используемый в полимерной оптоэлектронике в оранжевых ОСД поли-

мер МЕН-PPV, структура молекул которых показана на рис. 1. В качестве неорганического компонента были выбраны наночастицы ZnO — нетоксичного прозрачного неорганического полупроводника с высокой подвижностью носителей заряда, вплоть до значения $\approx 20 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Важным моментом разработанных нами СИ-ОПТ структур являются асимметричные Al- и Au-электроды для инжекции электронов и дырок в ZnO и PFO (МЕН-PPV) соответственно. Зонные диаграммы структур Au–PFO:ZnO–Al и Au–МЕН-PPV:ZnO–Al для композитных СИ-ОПТ показаны на рис. 3. Были изготовлены и исследованы ОПТ на основе композитных плёнок PFO:ZnO и МЕН-PPV:ZnO с концентрацией наночастиц ZnO от ≈ 17 до 50 весовых % (т.е. от 1:0,2 до 1:1). При этом было показано, что ОПТ-структуры на основе композитных плёнок PFO:ZnO и МЕН-PPV:ZnO при различных соотношениях между компонентами могут работать как в униполярном, так и в амбиполярном режимах [22–24].

На рисунке 5а показаны типичные ВАХ ОПТ на основе композитной плёнки PFO:ZnO (1:0,2), полученные в вакууме при различных напряжениях на затворе V_g .

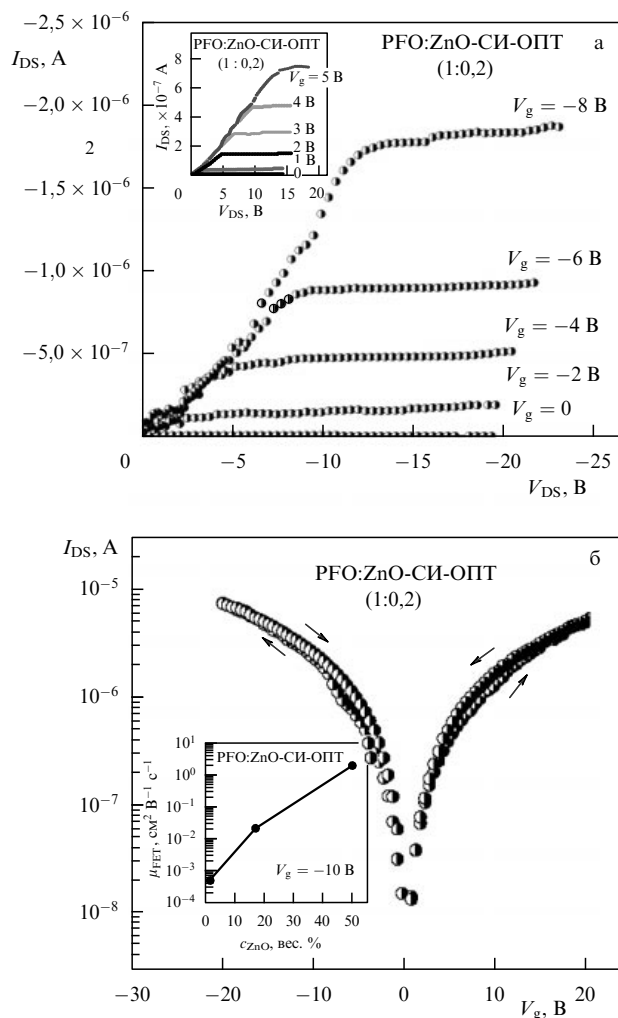


Рис. 5. (а) ВАХ ОПТ на основе PFO:ZnO (1:0,2) для различных отрицательных значений V_g . На вставке — ВАХ того же образца для различных положительных значений V_g . (б) Переходные характеристики PFO:ZnO-ОПТ (1:0,2) для $V_{DS} = -10 \text{ В}$. На вставке — зависимость подвижности ОПТ на основе PFO:ZnO от концентрации c_{ZnO} наночастиц ZnO.

Как видно из рисунка, вид ВАХ ОПТ на основе PFO:ZnO при отрицательных значениях V_g характерен для дырочного транспорта в режиме, близком к режиму насыщения. При этом зависимости I_{DS} от V_{DS} не являются полностью плоскими, что, вероятно, представляет собой следствие влияния токов утечки между электродами — истоком и затвором. При достаточно больших значениях напряжения между стоком и истоком, $V_{DS} > 25 \text{ В}$, наблюдалось резкое увеличение I_{DS} для ОПТ на основе плёнок PFO:ZnO, что коррелирует с видом ВАХ, наблюдавшимся ранее в ОПТ на основе других органических материалов [15, 24]. Такие сверхлинейные ВАХ указывают на возникновение канала, связанного с электронным транспортом при отрицательных значениях V_g . При положительных V_g поведение ВАХ было аналогичным, как видно из вставки рис. 5а, что коррелирует с результатами проведённого в работе [25] численного моделирования, которое предсказывает суперлинейное увеличение тока насыщения в амбиполярном режиме ОПТ. Переходные характеристики для ОПТ в режиме насыщения при положительных и отрицательных значениях V_g показаны на рис. 5б. Величина V_g изменялась от 20 В до -20 В с шагом 0,5 В при постоянном напряжении $V_{DS} = -10 \text{ В}$. Как видно из рисунка, при относительно небольшой концентрации наночастиц ZnO (1:0,2) ОПТ на основе плёнки PFO:ZnO работает в режиме накопления как для электронов, так и для дырок. При этом PFO:ZnO-ОПТ демонстрирует переходные характеристики с небольшим обратимым гистерезисом, амплитуда которого значительно меньше амплитуды гистерезиса, наблюдавшегося ранее в ОПТ на основе чистого PFO. Такой вид ВАХ означает, что плотность ловушек в ОПТ на основе PFO:ZnO меньше, чем в ОПТ на основе чистого PFO, что должно приводить к улучшению электрических характеристик композитного ОПТ.

Подвижность носителей заряда композитного активного слоя μ_{FET} оценивалась из ВАХ ОПТ в режимах насыщения и слабых полей соответственно из соотношений [26]

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} \mu_{\text{FET}} C_1 (V_g - V_{th})^2, \quad (1)$$

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu_{\text{FET}} C_1 (V_g - V_{th}) V_{DS}, \quad (2)$$

где W — ширина канала, L — длина канала, C_1 — ёмкость на квадрат площади SiO_2 (для толщины $\approx 200 \text{ нм}$ $C_1 \sim 7\text{--}10 \text{ нФ см}^{-2}$), V_g — напряжение на затворе, V_{th} — пороговое напряжение, которое соответствует началу режима накопления.

Электронная и дырочная подвижности μ_{FET} для PFO:ZnO-ОПТ были рассчитаны из соотношений (1) и (2) для режимов насыщения и слабых полей соответственно. Для ОПТ на основе плёнки PFO:ZnO (1:0,2), ВАХ которого показаны на рис. 5, значения электронной и дырочной подвижностей при температуре $T = 300 \text{ К}$, рассчитанные по формуле (1), составили $\sim 0,021$ и $\sim 0,029 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Отношение ON/OFF, характеризующее отношение токов через ОПТ без смещения на затворе и при подаче смещения на затвор, определённое из переходных характеристик, составило $\sim 10^3$ для $V_g \approx -20 \text{ В}$. Подобное поведение ВАХ и переходных характеристик наблюдалось и для других

исследованных ОПТ на основе композитных плёнок PFO:ZnO с концентрацией наночастиц ZnO от 10 до ≈ 50 весовых %. При этом подвижность носителей резко возрастала с увеличением концентрации наночастиц ZnO и для PFO:ZnO-ОПТ (1:1) в униполярном режиме достигала значений $\mu_{\text{FET}} \approx 2 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ (вставка на рис. 5б).

Наблюдаемые относительно низкие значения V_{th} и отношений ON/OFF указывают на низкую концентрацию состояний, связанных с ловушками, а также на небольшую величину инжекционных барьеров в контактах. Значения μ_{FET} ($T = 300 \text{ К}$), полученные в наших экспериментах для PFO:ZnO-ОПТ с промежуточной концентрацией наночастиц ZnO, гораздо выше, чем те, которые обычно наблюдаются для ОПТ на основе плёнок чистого PFO, что может быть связано с вкладом как p-компонентов, так и n-компонентов композита PFO:ZnO в процесс переноса заряда. Высокие значения электронной и дырочной подвижностей при $T = 300 \text{ К}$ были получены нами и для ОПТ на основе плёнок МЕН-PPV:ZnO (2:1) — они составляли $\approx 1,2$ и $\approx 1,4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ соответственно [24]. Отношение ON/OFF для такого ОПТ составило $\approx 10^4$ для $V_g \approx -30 \text{ В}$, что даже выше значений ON/OFF, полученных для PFO:ZnO-ОПТ [22, 23]. Высокие значения μ_{FET} ($T = 300 \text{ К}$), полученные в ОПТ на основе композитных плёнок PFO:ZnO и МЕН-PPV:ZnO, на наш взгляд, могут быть связаны с вкладом подвижности в наночастицах ZnO в суммарную подвижность. Введение наночастиц ZnO может приводить к снижению плотности ловушек в полимере, а также к образованию комплексов ZnO–PFO, ZnO–МЕН-PPV и агломератов между Al- и Au-электродами. Это объяснение коррелирует с высокими значениями μ_{FET} ($T = 300 \text{ К}$), полученными для поликристаллического ZnO ($\approx 20 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$) [27] и для ОПТ на основе ZnO ($\approx 7,2 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$) [28].

Оптические выходные характеристики (зависимость интенсивности электролюминесценции (ЭЛ) от V_{DS}) при отрицательных и положительных значениях V_g амбиполярного СИ-ОПТ на основе PFO:ZnO (1:0,2) показаны на рис. 6а. Как видно из рисунка, интенсивность интегральной ЭЛ при $T = 300 \text{ К}$ возрастает с увеличением напряжения V_{DS} как при отрицательном, так и при положительном значениях V_g . В СИ-ОПТ-структурах на основе композитных плёнок PFO:ZnO наблюдается симметричный вид зависимости интегральной интенсивности ЭЛ от V_{DS} . Существует фиксированное напряжение начала эмиссии ЭЛ при $V_{\text{DS}} \approx 5 \text{ В}$, которое не зависит от концентрации наночастиц ZnO и полярности V_g . Это напряжение отсечки можно наблюдать при значениях V_g вплоть до -30 В (рис. 6а). Такое поведение зависимости интенсивности интегральной ЭЛ от V_{DS} коррелирует с наблюдавшимся поведением интенсивности интегральной ЭЛ в СИ-ОПТ на основе тетрацена, полифлуорена и МЕН-PPV:ZnO [14, 22–24], однако в случае СИ-ОПТ на основе плёнок PFO:ZnO величина напряжения отсечки V_{DS} в два раза меньше, чем в СИ-ОПТ на основе плёнок МЕН-PPV:ZnO.

Была также измерена зависимость интегральной интенсивности ЭЛ от величины напряжённости электрического поля (при значениях напряжённости до $\approx 2,5 \times 10^3 \text{ В см}^{-1}$) для СИ-ОПТ на основе PFO:ZnO и МЕН-PPV:ZnO в различных спектральных диапазонах: 1) интегральная; 2) $\lambda \approx 600–830 \text{ нм}$; 3) $\lambda \approx 450–620 \text{ нм}$; 4) $\lambda \approx$

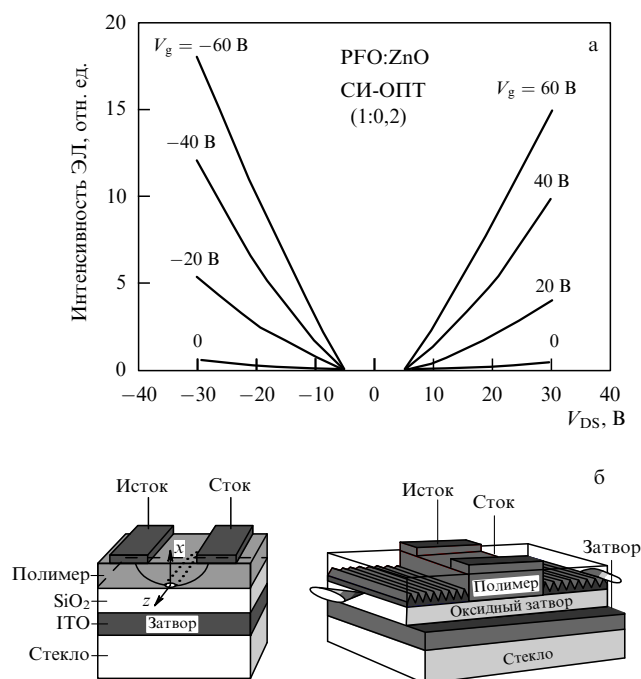


Рис. 6. (а) Оптические выходные характеристики СИ-ОПТ на основе PFO:ZnO (1:0,2): интенсивность интегральной электролюминесценции в зависимости от V_{DS} при различных значениях V_g . (б) Конструкция полимерного инжекционного лазера на основе СИ-ОПТ (пока не реализована на практике). ITO (indium tin oxide) — индий-оловянный оксид.

$\approx 300–400 \text{ нм}$. Как следует из полученных результатов, спектральное распределение ЭЛ в СИ-ОПТ на основе PFO:ZnO лежит в зелёной области спектра, а на основе МЕН-PPV:ZnO — в красной, что соответствует излучению полимерной матрицы PFO и излучению МЕН-PPV и коррелирует со спектром ФЛ таких композитных плёнок. Механизм образования возбуждённых состояний в композитных плёнках PFO:ZnO и МЕН-PPV:ZnO включает в себя возбуждение носителей на высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО) и переходом их на низшую свободную молекулярную орбиталь (LUMO) в полимере PFO и МЕН-PPV и их рекомбинацию, вклад в излучательную рекомбинацию от излучения наночастиц ZnO (при $\lambda \approx 380 \text{ нм}$), а также вклад излучения от комплексов полимер–наночастицы. Как показано в работе [11], некоторые каналы рекомбинации в таких системах могут быть подавлены с помощью изменения концентрации наночастиц ZnO.

Как следует из анализа зонных диаграмм структур Au–PFO:ZnO–Al и Au–МЕН-PPV:ZnO–Al, приведённых на рис. 3, в случае Au–МЕН-PPV:ZnO–Al работы выхода для Au- и Al-электродов составляют $\approx 5,1$ и $\approx 4,3 \text{ эВ}$ соответственно, в то время как энергии НОМО и LUMO в МЕН-PPV соответственно $\approx 5,0$ и $\approx 2,8 \text{ эВ}$. Таким образом, барьер для дырок на контакте Au–МЕН-PPV составляет $\approx 0,1 \text{ эВ}$, а для электронов на контакте Al–МЕН-PPV — около $1,5 \text{ эВ}$. Это делает Au-контакт предпочтительным для инжекции дырок в полимер МЕН-PPV. С другой стороны, энергии, соответствующие краям валентной зоны ($\approx 7,5 \text{ эВ}$) и зоны проводимости ($\approx 4,2 \text{ эВ}$) в ZnO, ясно указывают на наличие значительного энергетического барьера для

дырок, который, однако, может быть преодолен при транспорте носителей из ZnO в МЕН-PPV; при этом энергия инжекционного барьера для электронов на контакте Al–ZnO составляет $\approx 0,1$ эВ. Из приведенных значений видно, что структура Au–МЕН-PPV:ZnO–Al должна работать как амбиполярный СИ-ОПТ, что хорошо согласуется с нашими экспериментальными результатами для СИ-ОПТ на основе плёнок МЕН-PPV:ZnO с относительно небольшой концентрацией наночастиц ZnO. Аналогичные результаты получены и для СИ-ОПТ на основе плёнок PFO:ZnO. Можно предположить, что введение наночастиц ZnO снижает плотность ловушек в полимерах МЕН-PPV и PFO, что является причиной повышения подвижности в таких ОПТ-структурах.

Согласно модели механизма эмиссии излучения из СИ-ОПТ-структур, предложенной в работах [29, 30], излучение в униполярном режиме обусловлено наличием стабильного резервуара электронов, находящихся в полимере в непосредственной близости от Al-контакта. Транспорт носителей заряда в структуре Al–МЕН-PPV (Al–PFO) происходит после формирования контакта и возникновения на нём постоянного электрохимического потенциала. Диффузия электронов из металла в МЕН-PPV (PFO) прекращается после возникновения самоиндуцированного накопленным зарядом электрического поля, при этом избыточные электроны сосредотачиваются вблизи контакта Al. В режиме накопления дырки движутся от истока, Au-электрода, к стоку — Al-электроду, на котором они могут либо поглощаться металлом, либо рекомбинировать с электронами резервуара — объёмного заряда. Как недавно было показано, переход от униполярного транспортного режима к амбиполярному приводит к изменению положения зоны рекомбинации носителей заряда при движении носителей от одного контакта к другому [18, 29, 30]. В амбиполярном режиме рекомбинация носителей заряда с большей вероятностью осуществляется на границах полимер–диэлектрик и полимер–наночастицы ZnO, чем на контактах. Положение зоны рекомбинации может перемещаться от интерфейса металл–полимер к интерфейсам полимер–диэлектрик и полимер–наночастицы ZnO, что приводит к смене униполярного режима транспорта амбиполярным. При этом пространственные неоднородности канала в СИ-ОПТ на основе МЕН-PPV:ZnO и PFO:ZnO могут влиять на ЭЛ и инжекцию электронов и дырок из различных электродов (Al и Au).

В настоящее время областями применения полимерных и композитных СИ-ОПТ являются подсветка для ОСД-панелей (СИ-ОПТ на основе плёнок F8BT [31]), а также создание активных светоизлучающих матриц на основе Alq3-СИ-ОПТ, включающих в себя 16×16 линеек пикселей [32]. В последнем случае СИ-ОПТ заменяют собой эквивалентные ОСД. Важно отметить, что СИ-ОПТ на основе растворимых сопряжённых полимеров и полупроводниковых наночастиц представляют собой пример multifunctional устройств, не только выполняющих функции ОСД и ОПТ, но и являющихся перспективными для применения в логических элементах и элементах резистивной и ОПТ-памяти на основе композитов [33], технология изготовления которых совместима с современными печатными органическими электронными технологиями. Перспективными направлениями применения полимерных и композитных плёнок

являются композитные солнечные элементы [34] и органические провода [35] для соединения элементов. В то же время эти приборы обладают большими возможностями благодаря целому ряду уникальных особенностей полимерных СИ-ОПТ. К таким особенностям относятся:

1) высокая индуцированная напряжением на затворе плотность носителей заряда, подразумевающая инверсную заселённость уровней;

2) минимальные потери на электродах — стоке и истоке;

3) минимальные потери на затворе (на основе легированного Si или ITO);

4) ограниченность области рекомбинации электронов и дырок в амбиполярном режиме СИ-ОПТ узкой полосой вблизи диэлектрика, находящейся вдали от электродов.

Все эти факторы позволяют в перспективе разработать инжекционный лазер на основе полимерных и композитных СИ-ОПТ, структура которого описана в [36] (рис. 6б). Все перечисленные направления исследований являются важными элементами современной печатной органической электроники, в частности технологии изготовления гибких полимерных экранов, солнечных батарей и т.д. методами струйной печати, рулонной печати (roll-to-roll) и штамповки. Технология композитных ОСД и СИ-ОПТ может быть легко встроена в уже существующие технологические линии для производства полимерных приборов.

Работа выполнена при поддержке Программой фундаментальных исследований Президиума РАН П-8, направление "Полифункциональные материалы для молекулярной электроники", и гранта РФФИ № 11-02-00451-а.

Список литературы

1. Skotheim T A, Reynolds J R (Eds) *Handbook of Conducting Polymers. Conjugated Polymers. Processing and Applications* 3rd ed. (Boca Raton: CRC Press, 2007); *Handbook of Conducting Polymers. Conjugated Polymers. Theory, Synthesis, Properties, and Characterization* 3rd ed. (Boca Raton: CRC Press, 2007)
2. Sessolo M, Bolink H J *Adv. Mater.* **23** 1829 (2011)
3. Sanchez C et al. *J. Mater. Chem.* **15** 3559 (2005)
4. Beek W J E, Wienk M M, Janssen R A J *Adv. Mater.* **16** 1009 (2004)
5. Sirringhaus H, Tessler N, Friend R H *Science* **280** 1741 (1998)
6. Alam M M, Jenekhe S A *Macromol. Rapid Commun.* **27** 2053 (2006)
7. Huang J et al. *Adv. Mater.* **18** 114 (2006)
8. Panin G N et al. *Appl. Phys. Lett.* **86** 113114 (2005)
9. Aleshin A N et al. *Solid State Commun.* **146** 161 (2008)
10. Аleshin A H, Александрова Е Л, Щербakov И П *ФТТ* **50** 931 (2008) [Aleshin A N, Alexandrova E L, Shcherbakov I P *Phys. Solid State* **50** 972 (2008)]
11. Aleshin A N, Alexandrova E L, Shcherbakov I P *J. Phys. D Appl. Phys.* **42** 105108 (2009)
12. Aleshin A N, Alexandrova E L, Shcherbakov I P *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **51** 33202 (2010)
13. Аleshin A H и др. *ФТТ* **55** 617 (2013) [Aleshin A N et al. *Phys. Solid State* **55** 675 (2013)]
14. Hepp A et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 157406 (2003)
15. Cicoira F et al. *Adv. Mater.* **18** 169 (2006)
16. Reynaert J et al. *J. Appl. Phys.* **97** 114501 (2005)
17. Swensen J S, Soci C, Heeger A J *Appl. Phys. Lett.* **87** 253511 (2005)
18. Zaumseil J et al. *Adv. Mater.* **18** 2708 (2006)
19. Loi M A et al. *Adv. Func. Mater.* **16** 41 (2006)
20. Dinelli F et al. *Adv. Mater.* **18** 1416 (2006)
21. Capelli R et al. *Nature Mater.* **9** 496 (2010)
22. Aleshin A N, Shcherbakov I P *J. Phys. D Appl. Phys.* **43** 315104 (2010)
23. Aleshin A N et al. *Organic Electron.* **12** 1285 (2011)

24. Алешин А Н и др. *ФТТ* **54** 2388 (2012) [Aleshin A N et al. *Phys. Solid State* **54** 2508 (2012)]
25. Verlaak S et al. *Appl. Phys. Lett.* **85** 2405 (2004)
26. Dimitrakopoulos C D, Malenfant P R L *Adv. Mater.* **14** 99 (2002)
27. Wang R, King L L H, Sleight A W *J. Mater. Res.* **11** 1659 (1996)
28. Pal B N et al. *Adv. Func. Mater.* **18** 1832 (2008)
29. Felmeier E J et al. *Adv. Mater.* **22** 3568 (2010)
30. Schidlej M et al. *Appl. Phys. Lett.* **95** 113303 (2009)
31. Cornil J et al. *Adv. Mater.* **19** 1791 (2007)
32. Cicoira F, Santato C *Adv. Func. Mater.* **17** 3421 (2007)
33. Алешин А Н, Федичкин Ф С, Гусаков П Е *ФТТ* **53** 2251 (2011) [Aleshin A N, Fedichkin F S, Gusakov P E *Phys. Solid State* **53** 2370 (2011)]
34. Алешин А Н *Инновации* (7) 96 (2012)
35. Aleshin A N *Adv. Mater.* **18** 17 (2006)
36. Heeger A J et al., US Patent No. 6828583