Письма в ЖЭТФ, том 110, вып. 7, с. 437 – 442 © 2019 г. 10 октября

Электролюминесценция полимерной пленки, содержащей границу раздела полимер/полимер

С. К. Лежнев[+], *А. Р. Юсупов*[*], *А. Ф. Галиев*[+], *В. М. Корнилов*[*], *Р. М. Гадиев*[*], *А. Н. Лачинов*[+1)]

[+]*Институт физики молекул и кристаллов Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, 450054 Уфа, Россия*

[*]*Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, 450008 Уфа, Россия*

Поступила в редакцию 29 августа 2019 г.
После переработки 29 августа 2019 г.
Принята к публикации 5 сентября 2019 г.

В работе исследовано влияние двумерной квантоворазмерной структуры, сформированной на границе раздела полимер/полимер, на излучательную рекомбинацию экситонов, т.е. электролюминесценцию. Показано, что введение такой структуры в полимерную пленку приводит к росту интенсивности излучения более чем на два порядка и уменьшению порога двойной инжекции по напряжению в два раза. Установлено, что граница раздела полимер/полимер служит фронтом рекомбинации экситонов, а ее положение внутри пленки влияет на интенсивность электролюминесценции. Положение двумерной структуры в полимерной пленке, соответствующее максимальной интенсивности излучательной рекомбинации, коррелирует с соотношением подвижности носителей заряда – электронов и дырок.

DOI: 10.1134/S0370274X19190020

Введение. В последнее время достигнут большой прогресс как в понимании физических принципов электролюминесценции (ЭЛ) в тонких слоях органических материалов (полимеров или низкомолекулярных соединений), так и в улучшении характеристик органических светоизлучающих диодов (ОСИД). В связи с этим, активно используются трехслойные структуры, состоящие из дырочнопроводящего слоя (ДПС), электроннопроводящего слоя (ЭПС) и тонкого переходного слоя, в котором происходит излучательная рекомбинация попадающих в него электронов и дырок с максимальной эффективностью – слоя излучательной рекомбинации (СИК) [1–3]. Одним из способов формирования СИК является создание квантоворазмерных структур на границе раздела между ЭПС и ДПС. Наличие квантоворазмерных структур в составе пленок электролюминесцентных материалов, например, в виде квантовой ямы (КЯ) позволяет значительно увеличить эффективность излучательной рекомбинации. При использовании квантовых точек еще и ввести дополнительную степень свободы в управление спектром излучения электролюминесценции (ЭЛ) [4]. Часто этот слой допируется низкомолекулярными соединениями для увеличения вероятности излучательной рекомбинации экситонов [5]. Роль двумерных электронных структур в механизмах транспорта и рекомбинации носителей заряда представляется нетривиальной и зависит от условий конкретной реализации, их взаимодействия между собой, взаимодействия с окружающей средой и тому подобное. Как правило, структура СИК в органических электролюминесцентных устройствах создается путем введения тонкого функционального слоя, толщина которого меньше длины волны Дебая электрона. Причем этот слой необходимо расположить в области фронта излучательной рекомбинации многослойного устройства [2]. В работах [6–9] сообщалось о том, что вдоль границы раздела двух органических слоев может возникать электронная система, представляющая собой квазидвумерный электронный газ. Такая структура демонстрирует высокую проводимость и подвижность носителей заряда. Как правило, граница раздела формировалась из материалов, представляющих собой акцепторно-донорную пару. Однако в работе [8] граница с оригинальными электронными свойствами возникала, когда органические слои создавались из одного и того же соединения. Было установлено [10], что наличие границы раздела сильно влияет не только на транспорт носителей заряда вдоль такой границы, но на транспорт поперек двуслойной пленки. Причем уже в работе [11] указывалось на возможное влияние электронных состояний, локализованных вдоль границы раздела на свойства геминальных пар двуслойной полимерной системы. До сих пор вопрос о природе этого квазидвумерно-

1) lachinov_a@mail.ru

го электронного состояния представляется важным и дискуссионным. В связи с этим, целью настоящей работы явилось исследование влияния границы раздела полимер/полимер и ее положения относительно инжектирующих электродов на процесс излучательной рекомбинации – электролюминесценции.

Объекты и методы исследования. В качестве полимера был использован полидифениленфталид (ПДФ), структурная формула мономерного звена которого представлена на рис. 1a. Этот полимер

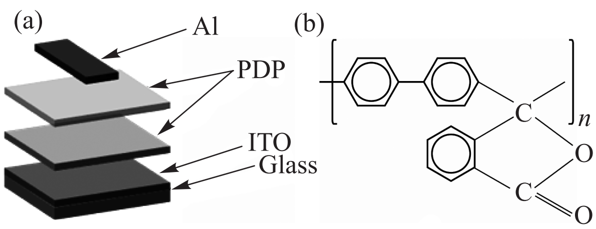

Рис. 1. (a) – Структура экспериментального образца. (b) – Химическая структура ПДФ

был выбран в связи с тем, что ранее именно при его использовании были получены данные о необычных электронных свойствах границы раздела полимер/полимер [12]. Кроме того, этот полимер был одним из первых, в которых была обнаружена ЭЛ [13]. В отличие от многих органических соединений, применяемых для реализации ЭЛ, ПДФ является несопряженным полимером. Он характеризуется большой шириной запрещенной зоны $E_g \approx 4.2$ эВ. В его структуре имеются боковые фталидные фрагменты, обладающие относительно большим дипольным моментом $\mu \approx 4.7$ Д. Физико-химические свойства ПДФ в полной мере описаны в работе [14]. Образцы для измерений представляли собой многослойную структуру: инжектор дырок (слой из смеси окислов индия и олова (ITO), нанесенный на поверхность стеклянной пластины) – полимерная пленка – полимерная пленка – металлический электрод (Al).

Структура образцов схематично представлена на рис. 1a. Полимерные пленки изготавливались методом центрифугирования из раствора в циклогексаноне. Для удаления остатков растворителя полученную пленку сначала сушили при комнатной температуре 30 мин, далее при температуре 150–200 °C в течение 40 мин. Толщина и однородность полимерных пленок контролировалась с помощью атомно-силового микроскопа СММ-2000Т. В работе были использованы пленки различной толщины от 20 до 400 нм. Алюминиевый электрод осаждался методом термодиффузионного напыления в вакууме. Измерения проводились при комнатной температуре. Измерения интенсивности ЭЛ проводились с помощью фотометра с высокочувствительным фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) PCU-100 (рис. 2). Расстояние от образца до фотокатода ФЭУ составляло 20 мм. Полярность приложенного напряжения соответствовала инжекции дырок из ITO, а электронов из Al. Вольтамперная характеристика измерялась по стандартной методике. Измерения проводились на двух типах образцов: содержащих границу раздела полимер/полимер (двухслойных) и не содержащих границу раздела (монослойных). Для корректности сравнения экспериментальных данных толщины монослойных и двухслойных образцов подбирались близкими друг к другу.

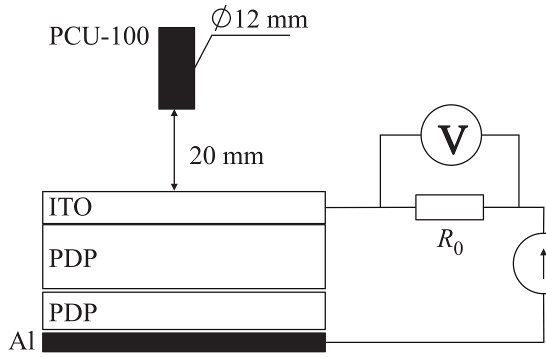

Рис. 2. Схема измерения электролюминесценции

Различные аспекты формирования границы раздела полимер/полимер, отличающейся по своим электронным свойствам (высокая электропроводность, подвижность носителей заряда и др.) от объемных свойств полимерного материала, рассматривались ранее [8]. Однако очевидно, что от наличия границы раздела в конкретном образце и от ее геометрических характеристик будут зависеть электронные свойства многослойного устройства. На рисунке 3 представлены изображения границы раздела полимер/полимер, полученные с помощью атомно-силового микроскопа СММ-2000Т. Это типичные изображения для образцов, использованных в настоящей работе.

Изображение получено на сколе полимерной пленки, содержащей границу раздела. Скол был создан с помощью медного резака, твердость которого заведомо много ниже твердости стекла, но значительно превышает твердость пленки. На рисунке 3a представлены изображения одного и того же участка при разном увеличении и соответствующие им профили поверхности скола (рис. 3b, d), где четко видна граница раздела (выделена стрелками). Граница раздела представляет собой переходной

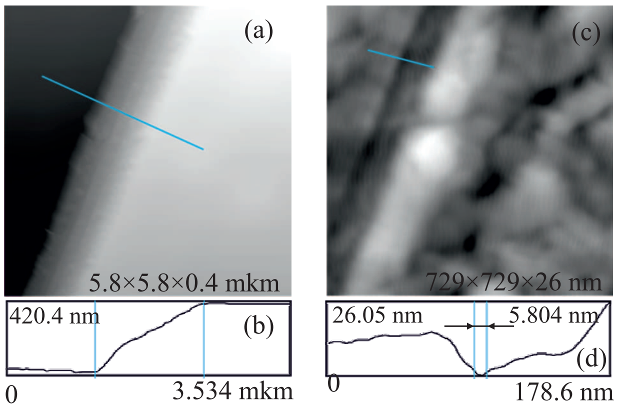

Рис. 3. (Цветной онлайн) АСМ-изображение и профиль сечения ступеньки в двухслойной полимерной пленке. (a) – Общий вид полимерной пленки толщиной 400 нм. (b) – Профиль скола полимерной пленки, соответствующий линии на изображении. (c) – Увеличенное АСМ-изображение. (d) – Профиль границы раздела двух полимерных пленок. Ширина границы между полимерными слоями составляет 5–6 нм

слой шириной 5–6 нм. По-видимому, отсутствие четкой границы наподобие моноатомной, получаемой в случае применения методов атомного осаждения, например, при импульсном лазерном нанесении (*pulsed laser deposition*) неорганических материалов [15], можно объяснить принципиально другими условиями формирования границ раздела органических пленок в нашем случае. Уместно предположить, что при последовательном нанесении друг на друга полимерных пленок из раствора методом центрифугирования граница раздела будет подвержена воздействию раствора при нанесении верхней пленки. Это заключение подтверждено в работах [16–18], однако было достоверно установлено, что это не является препятствием формирования в объеме пленки границы раздела шириной в несколько нанометров, обладающей существенно отличающимися от объема электронными свойствами. Ранее граница раздела с подобными свойствами была реализована методом простого прижимного контактирования граней кристаллов между двумя органическими материалами тетратиофульвалена и 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана [6].

Результаты исследований. На рисунке 4 представлены результаты измерения зависимостей интенсивности излучения ЭЛ от приложенного напряжения и соответствующая им вольтамперная характеристика (ВАХ) монослойной пленки и пленки, содержащей границу раздела полимер/полимер. В данной экспериментальной конфигурации пороговое напряжение U_t, при котором начинается ЭЛ в монослойной пленке, находилось в диапазоне от 15 до 16 В. Квантовая эффективность ЭЛ мала, о чем свидетельствует малая интенсивность излучения. Анализ представленных на рис. 4 результатов показывает, что интенсивность излучения в двухслойной пленке в несколько раз выше по сравнению с однослойной. Кроме того, уменьшается пороговое напряжение начала ЭЛ (для монослоя $U_t \approx 15$ В, для двухслойной пленки $U_t \approx 7$ В). Для выяснения роли границы раздела в процессе излучательной рекомбинации дополнительно были проведены измерения на серии образцов, в которых граница раздела последовательно перемещалась от анода к катоду. Предполагалось, что граница раздела может быть местом локализации фронта излучательной рекомбинации. Подобная локализация предполагает также учет соотношения между подвижностями электронов и дырок, так как это связано с оптимизацией "доставки" носителей в зону рекомбинации.

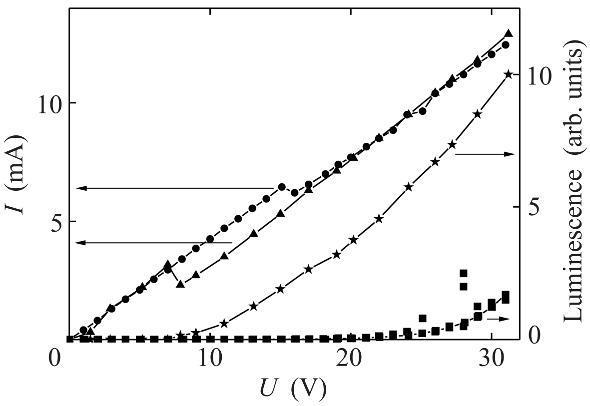

Рис. 4. Вольтамперные (ВАХ) и вольтяркостные (ВЯХ) характеристики монослойной пленки и пленки, содержащей границу раздела полимер/полимер (соотношение толщин 200 нм/200 нм) (кружками обозначена ВАХ монослойной пленки, треугольниками – ВАХ пленки с границей раздела полимер/полимер, звездами – ВЯХ пленки с границей раздела полимер/полимер, квадратами – ВЯХ монослойной пленки)

Известно [19], что в пленках ПДФ подвижности носителей заряда зависят от электронного состояния полимерной пленки. В частности, при увеличении электропроводности, например, в результате приближения к порогу электронного перехода подвижность электронов растет и превышает подвижность дырок. Отсюда следуют два вывода: первый – интенсивность излучательной рекомбинации должна зависеть от положения границы раздела; второй – положение границы раздела должно коррелировать с соотношением подвижностей носителей заряда (электрона и дырки). То есть смещение границы раздела полимер/полимер может изменить условия излучательной рекомбинации экситонов так, что это должно привести к уменьшению или увеличению интенсивности ЭЛ. На рисунке 5 представлены резуль-

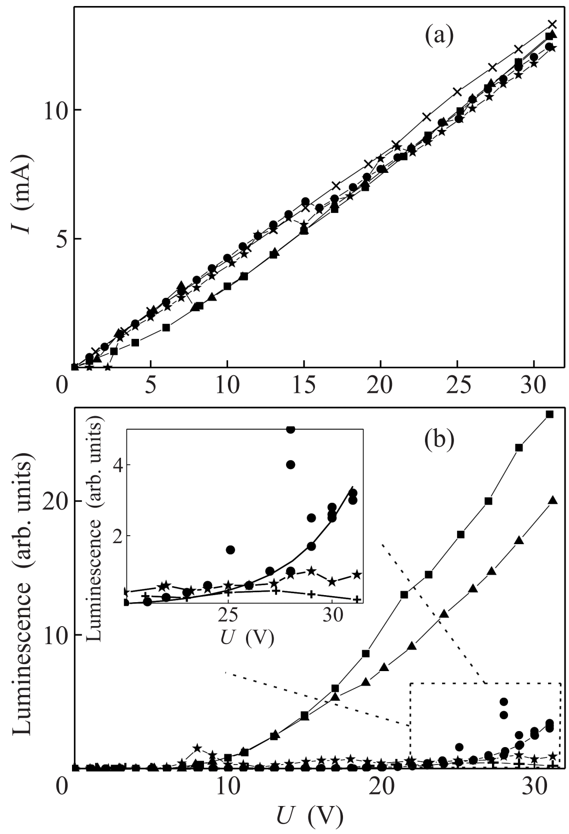

Рис. 5. ВАХ (a) и ВЯХ (b) структур. Обозначения кружками – ITO-ПДФ(400 нм)-Al, крестами – ITO-ПДФ(400 нм)-ПДФ(40 нм)-Al, треугольниками – ITO-ПДФ(200 нм)-ПДФ(200 нм)-Al, квадратами – ITO-ПДФ(40 нм)-ПДФ(400 нм)-Al, звездами – ITO- ПДФ(20 нм)-ПДФ(400 нм)-Al

таты измерения ВАХ (a) и ВЯХ (b) монослойной пленки и пленок, содержащих границу раздела полимер/полимер. Обращает на себя внимание то, что величины проводимости и характер ее зависимости от напряжения для образцов обоих типов близки. Однако интенсивности ЭЛ для каждого типа образцов значительно отличаются. При последовательном перемещении границы раздела полимер/полимер от катода (Al) к аноду (ITO) наблюдается рост интенсивности ЭЛ и уменьшение порогового напряжения начала ЭЛ. Интенсивность ЭЛ достигает максимума при определенном положении границы раздела и затем падает.

При расположении границы раздела в ≈ 20 нм от катода интенсивность ЭЛ бислойной пленки становится сопоставимой с ЭЛ монослойной пленки. На рисунке 6 показана зависимость интенсивности ЭЛ

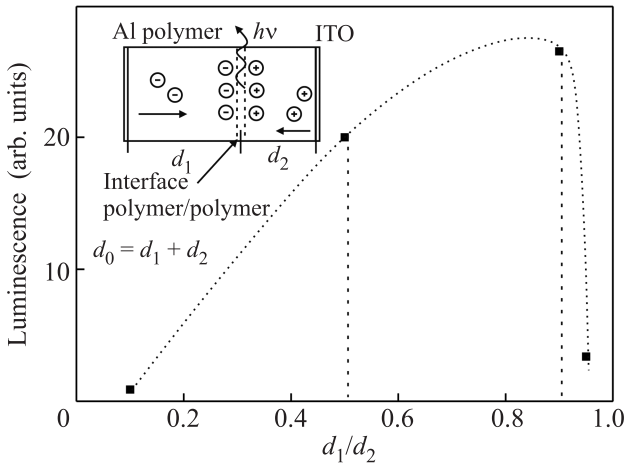

Рис. 6. Зависимость интенсивности ЭЛ от положения границы раздела полимер/полимер: 0-Al, 0.1-ITO-ПДФ (400 нм) + ПДФ (40 нм)-Al, 0.5-ITO-ПДФ (200 нм) + ПДФ (200 нм)-Al, 0.9-ITO-ПДФ (40 нм) + ПДФ (400 нм)-Al, 0.95-ITO-ПДФ(20 нм) + ПДФ (400 нм)-Al, 1-ITO. На вставке показано схематичное изображение излучательной рекомбинации на границе раздела двух плимерных пленок (штриховыми линиями обозначена граница раздела полимер/полимер)

от положения границы раздела полимер/полимер. Максимум интенсивности регистрируется вблизи инжектора дырок на расстоянии ≈ 60 нм. Затем интенсивность уменьшается и на расстоянии ≈ 20 нм достигает минимального значения. Максимальное относительное изменение интенсивности ЭЛ достигало 700 раз по сравнению с излучением монопленки.

Обсуждение результатов измерений. Представленные в работе экспериментальные результаты противоречат как возможности формирования границы раздела методом последовательного полива, так и возможным электронным свойствам такой границы. Исходя из этих представлений, наличие границы раздела в пленке, изготовленной методом последовательного полива из раствора, не должно влиять на характер ЭЛ по сравнению с монослойной пленкой той же толщины. Это утверждение основывается на том, что в области границы должен существовать переходной диффузный слой, состоящий из молекул одного и того же материала. В этом слое, по-видимому, степень энергетического беспорядка по Гауссу будет близка к объемной, которая, как известно, в значительной степени определяется вариацией межмолекулярного расстояния (от 0.1 до 0.01 эВ). Потому создать в этой области потенциальный барьер, способный существенным образом повлиять на транспорт носителей заряда и их рекомбинацию, сложно. Если рассматривать равновесную ситуацию, то это утверждение будет справедливо. Однако необходимо рассматривать ситуацию в существенно неравновесном случае, когда полимерная пленка находится между двумя разными материалами (металлом и полупроводником), к которым приложено электрическое поле. В этом случае возможность излучательной рекомбинации обеспечивается не только наличием инжекторов электронов и дырок, но и транспортными свойствами пленок полидифениленфталида. Они обладают смешанной электронно-дырочной проводимостью. Причем подвижность электронов меньше, чем подвижность дырок [20]. В связи с этим, можно рассматривать слои, примыкающие к инжектору дырок, как дырочный транспортный слой, а к инжектору электронов – электронный, с существенно отличающейся концентрацией дырок и электронов. Известно [21], что при изготовлении двухслойной структуры методом осаждения из растворов органических соединений в плоскости контакта слоев возникает диффузный слой толщиной до 10 нм. Из-за разницы в энергиях сродства к электрону и потенциалов ионизации по разные стороны плоскости возникают потенциальные барьеры для дырок и электронов. Барьеры способствуют накоплению зарядов достаточно высокой плотности с каждой из сторон. А их излучательная рекомбинация приводит к ЭЛ повышенной интенсивности. Теоретический анализ зависимости интенсивности ЭЛ от положения границы раздела в полимерном слое, выполненный в работе [22], показал, что при разной подвижности носителей заряда эта зависимость носит экстремальный характер с четко выраженным максимумом (рис. 6).

И хотя относительное изменение интенсивности ЭЛ не столь велико, как в представленном эксперименте, очевидны фундаментальные предпосылки для подобного изменения параметров явления в нашем случае. Более того, этот факт интерпретировался как подтверждение ранее высказанного утверждения [2] о локализации фронта рекомбинации вблизи границы раздела двух органических слоев. Ранее [23] указывалось на то, что наличие границы раздела с задержанными основными и неосновными носителями заряда может привести к перераспределению электрического поля внутри полимерного слоя. При этом происходит увеличение электрического поля в слое с неосновными носителями заряда и увеличение их инжекции. Все это в совокупности повышает эффективность ЭЛ в сравнении с однослойной структурой.

Заключение. Введение границы раздела полимер/полимер в структуру светоизлучающей полимерной пленки приводит к значительному увеличению интенсивности излучения за счет увеличения вероятности излучательной рекомбинации при локализации фронта рекомбинации экситонов вблизи границы раздела. Наличие границы раздела приводит к электронным эффектам, аналогичным тем, которые наблюдаются в органических электролюминесцентных диодах со встроенными квантовыми ямами [24]: значительному увеличению интенсивности, существенному уменьшению порогового напряжения начала электролюминесценции. По-видимому, по экстремальной зависимости интенсивности излучательной рекомбинации экситонов от положения границы раздела в полимерной пленке можно судить о соотношении подвижностей электронов и дырок в данном материале и наоборот, зная подвижности, можно оценить оптимальное положение границы раздела в полимерной излучающей пленке. Таким образом, установлено, что граница раздела двух полимерных пленок из одного и того же полимера, обладающего смешанным типом проводимости, может значительно увеличить вероятность излучательной рекомбинации экситонов в двухслойных органических светоизлучающих диодах.

Выражаем благодарность профессору С. Н. Салазкину за любезно предоставленные образцы полимеров для исследований.

1. M. A. Baldo, M. E. Thomson, and R. S. Forrest, Nature **403**, 750 (2000).
2. M. A. Baldo, C. Adachi, and R. S. Forrest, Phys. Rev. B. **62**, 10967 (2000).
3. V. M. Agranovich, *Excitations in Organic Solids*, Oxford Univ. Press, N.Y. (2009).
4. Б. А. Борисов, С. Н. Никишин, В. В. Курятков, В. И. Кучинский, M. Holtz, H. Temkin, ФТП **40**, 460 (2006).
5. Y. Qiu, Y. Gao, L. Wang, P. Wei, L. Duan, D. Zhangand, and G. Donget, Appl. Phys. Lett. **81**, 3540 (2002).
6. H. Alves, A. S. Molinari, H. Xie, and A. F. Morpurgo, Nature Mater. **7**, 574 (2008).
7. F. Zhu, H. Wang, D. Song, K. Lou, and D. Yanet, Appl. Phys. Lett. **93**, 103308 (2008).
8. Р. М. Гадиев, А. Н. Лачинов, В. М. Корнилов, Р. Б. Салихов, Р. Г. Рахмеев, А. Р. Юсупов, Письма в ЖЭТФ **90**(11), 821 (2009).
9. T. Sakanoue, T. Irie, and C. Adachi, J. Appl. Phys.**105**, 114502 (2009).

10. А. Н. Лачинов, А. Р. Тамеев, А. Р. Юсупов, А. В. Ванников, Электрохимия **48**(3), 347 (2012).
11. V. R. Nikitenko, A. R. Tameev, and A. V. Vannikov, Organic Electronics **12**, 589 (2011).
12. R. M. Gadiev, A. N. Lachinov, V. M. Kornilov, R. B. Salikhov, R. G. Rakhmeev, and A. R. Yusupov, Appl. Phys. Lett. **98**, 173305 (2011).
13. В. А. Антипин, И. Л. Валеева, А. Н. Лачинов, Письма в ЖЭТФ **55**(9), 526 (1992).
14. С. Н. Салазкин, ВМС Б **46**(7), 1244 (2004).
15. N. Reyren, S. Thie, A. D. Caviglia, L. Fitting Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A. S. Ruetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Muller, and J. M. Triscone, Science **317**, 1196 (2007).
16. R. B. Salikhov, A. N. Lachinov, R. G. Rakhmeyev, and R. M. Gadiev, Molecular Crystals And Liquid Crystals **535**, 74 (2011).
17. Р. М. Гадиев, А. Н. Лачинов, А. Ф. Галиев, Л. Р. Калимуллина, И. Р. Набиуллин, Письма в ЖЭТФ **100**(4), 276 (2014).
18. Р. М. Гадиев, А. Н. Лачинов, Д. Д. Карамов, Л. Р. Калимуллина, И. Р. Набиуллин, ЖЭТФ **149**(6), 1237 (2016).
19. А. Р. Тамеев, Р. Г. Рахмеев, В. Р. Никитенко, Р. Б. Саллихов, А. А. Бунаков, А. Н. Лачинов, А. В. Ванников, ФТТ **53**(1), 182 (2011).
20. А. Р. Тамеев, А. Н. Лачинов, Р. Б. Салихов, А. А. Бунаков, А. В. Ванников, ЖФХ **79**(12), 2266 (2005).
21. B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith, J. Appl. Phys. **87**, 1974 (2000).
22. В. Р. Никитенко, *Нестационарные процессы переноса и рекомбинации носителей заряда в тонких слоях органических материалов*, НИЯУ МИФИ, М. (2011), гл. 7, с. 316.
23. J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bassler, M. Porsch, and J. Daubet, Adv. Mat. **7**, 551 (1995).
24. J. A. Yoon, Y. H. Kim, N. H. Kim, S. I. Yoo, S. Y. Lee, F. R. Zhu, and W. Y. Kimet, Nanoscale Res. Lett. **9**, 191 (2014).