

Переходная электролюминесценция и аномальная дисперсия носителей заряда в тонких полимерных пленках

© А.Р. Тамеев, В.Р. Никитенко*, Д.А. Лыпенко, А.В. Ванников

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

* Московский инженерно-физический институт (Государственный университет), Москва, Россия

E-mail: tameev@elchem.ac.ru

(Поступила в Редакцию 10 ноября 2008 г.)

Исследованы электролюминесценция и транспорт носителей заряда в органическом светодиоде на основе тонкой полимерной пленки. Выполнен теоретический анализ начальной кинетики переходной электролюминесценции. Как расчетные, так и экспериментальные кривые характеризуются аномальной дисперсией и универсальностью, что можно считать следствием неравновесной стимулированной полем дисперсии носителей заряда. Показано, что дрейфовую подвижность носителей заряда следует определять исходя из времени, соответствующего полувысоте установившейся интенсивности излучения, а не из времени задержки электролюминесценции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты No 07-03-00149, 07-03-92112-ГФЕН) и МНТЦ (грант No 3718).

PACS: 73.61.Ph, 78.60.Fi

1. Введение

За последнее десятилетие 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) [1,2]. Основным элементом ОСИД является слой органического вещества, помещенный между двумя электродами, один из которых инжектирует электроны, а другой — дырки. В отличие от низкомолекулярных органических соединений тонкие полимерные слои могут быть приготовлены из раствора при помощи относительно простых методов, в частности центрифугированием. Среди полимеров, наиболее изученных в ходе разработок ОСИД, выделяются производные полифениленвинилена и полифлуорена [1,3], ароматические полиимиды [4]. Указанные полимеры обладают относительно высокими значениями подвижности носителей заряда по сравнению с другими органическими материалами [2,5–7].

По своей структуре ОСИД может состоять из одного или нескольких слоев органического материала. Несмотря на преимущества многослойных ОСИД в энергетической эффективности ЭЛ [1,8], однослойные ОСИД остаются предметом изучения как по причине простоты и технологичности изготовления, так и в качестве средства для исследования электронно-оптических свойств тонких пленок органических материалов. Измерения нестационарной или переходной ЭЛ (ПЭЛ) рассматриваются как основной экспериментальный метод определения дрейфовой подвижности основных носителей заряда в пленках субмикронной толщины, когда применение времяпролетного (ВП) метода затруднено

вследствие большой в сравнении с толщиной пленки глубиной оптического поглощения [1].

Транспорт носителей заряда контролируется туннельными прыжками между локализованными состояниями, которые широко распределены по энергии [9–12]. Известно, что на начальном (после импульса генерации неравновесных носителей заряда) интервале времени распределение носителей по энергии существенно отличается от равновесного. Это приводит к аномальной дисперсии пространственного распределения носителей и убыванию подвижности со временем (дисперсионный транспорт) [9,13]. В дальнейшем до установления квазиравновесного (нормального) режима переноса существует промежуточный режим, когда подвижность уже практически постоянна, но пространственная дисперсия аномально велика. При этом нормированные зависимости переходного тока, измеренного ВП-методом, универсальны при различных значениях напряженности поля и толщины образца, как и в дисперсионном режиме. Это обстоятельство было установлено экспериментально и подтверждено моделированием по методу Монте-Карло [9]. Однако существующая методика анализа данных ПЭЛ основана на сомнительном допущении, что транспорт носителей заряда в тонких органических слоях (< 100 nm) является нормальным и характеризуется подвижностью и коэффициентом диффузии, не зависящими от времени и связанными соотношением Эйнштейна. В то же время отмечалось, что ширина сигнала ПЭЛ значительно больше, чем следует из теории при данном предположении [14]. Эмпирический метод определения дрейфовой подвижности, предложенный в работе [14], на качественном уровне учитывает аномальное уширение сигнала, но не обоснован теоретически.

В недавних работах [15,16] предложена аналитическая теория неравновесного прыжкового заряда в неупорядоченных органических материалах. Транспорт характеризуется зависящими от времени подвижностью и коэффициентом стимулированной полем, или полевой, диффузии. Последний описывает аномальный разброс координат носителей заряда, обусловленный дисперсией времен их освобождения с глубоких состояний, которые распределены по энергии по закону Гаусса. На основе упомянутой теории в [17] развита аналитическая модель начального роста сигнала ПЭЛ.

В настоящей работе предлагается развитие данной модели с учетом эффекта гашения ПЭЛ вблизи металлического катода, который зависит от времени вследствие медленного движения электронов [14], а также эффекта объемного заряда дырок. Теоретические представления сопоставляются с экспериментальными результатами, полученными на однослойном ОСИД. Обсуждаются методы и условия корректного определения дрейфовой подвижности дырочных носителей заряда по данным ПЭЛ. Для исследования в качестве зарядотранспортного и ЭЛ-материала был выбран сополимер п-фениленвинилена и 2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-п-фениленвинилена (СПФВ), строение основной цепи которого полностью совпадает со строением поли-2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-п-фениленвинилена (П-МЭГ-ФВ). Система π -сопряженных связей вдоль основной цепи полимеров служит транспортными центрами для переноса дырок [18]. Боковые алкильные группы обеспечивают растворимость СПФВ и П-МЭГ-ФВ в органических растворителях.

2. Объекты и методы экспериментального исследования

Измерения ПЭЛ выполняли на ОСИД следующей структуры: стеклянная подложка/анод/полимер/катод. Анод состоял из слоя $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ и слоя полианилина (ПАНИ) толщиной 70 nm. ПАНИ, приготовленный методом матричного синтеза [19], наносили из водного раствора методом центрифугирования на стеклянную подложку со слоем $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$. ПАНИ обеспечивал монополярную инжекцию дырок в слой электролюминесцентного полимера СПФВ (Sigma-Aldrich). Слой СПФВ толщиной 100 nm готовили методом центрифугирования из раствора сополимера в хлороформе. Катод состоял из слоя Са толщиной 20 nm, покрытого защитным слоем Al толщиной 100 nm. Металлические слои наносили последовательно методом термического распыления металла в вакуумной установке при остаточном давлении $4 \cdot 10^{-4}$ Pa. Слой СПФВ приготавливали в атмосфере Ar в перчаточном боксе MBraun 200B, катод термически напыляли в вакуумной установке, не вынося его из бокса. Измерения ПЭЛ проводили при комнатной температуре. На образец ОСИД подавали прямоугольный импульс напряжения (время установления около 25 ns, длительность импульса 100 μs , амплитуда 10–40 V) от

генератора импульсов Г5-88. После некоторого времени задержки от начала импульса напряжения наблюдали электролюминесценцию, интенсивность которой возрастала до уровня насыщения. Сигнал ЭЛ регистрировали при помощи ФЭУ-84 с диапазоном чувствительности 300–850 nm, соединенного с цифровым запоминающим осциллографом ОЦС-01, встроенным в компьютер. Спектр ЭЛ образца имел максимум при 580 nm. Характерное время RC измерительной цепи установки не превышало 1 μs .

3. Теоретическая модель переходной электролюминесценции

В модели полагали, что в слое СПФВ, как и в П-МЭГ-ФВ [20], подвижность дырок много больше подвижности электронов, поэтому интенсивность ПЭЛ $P(t)$ на начальном интервале времени определяется плотностью тока проводимости дырок $J(L, t)$, входящих в зону рекомбинации, а также вероятностью излучательной рекомбинации $\varphi(t)$ [14]:

$$P(t) = J(L, t) \varphi(t). \quad (1)$$

Зону рекомбинации составляет слой толщиной несколько нанометров вблизи катода (анод и катод имеют координаты $x = 0$ и $x = L$ соответственно, где L — толщина полимерного слоя). Величина $\varphi(t)$ возрастает со временем, поскольку 1) вероятность диссоциации синглетного экситона на катоде тем больше, чем меньше расстояние от места его образования до катода [14]; 2) это расстояние возрастает со временем вследствие медленного движения электронов; 3) плотность электронов и, следовательно, вероятность встречи дырки и электрона возрастают со временем. В частности, можно считать $\varphi \approx \text{const}$, если энергетический барьер для инжекции электронов отсутствует и их движением можно пренебречь на рассматриваемом временном интервале [13,17]. Таким образом, зависимость $\varphi(t)$ обусловлена достаточно сложными физическими процессами. Однако ее можно описать феноменологически, используя адиабатически медленный характер ее зависимости от времени. Быстрый начальный рост ПЭЛ обусловлен приходом дырок к катоду, т.е. зависимостью $J(L, t)$ от времени. Последующее медленное приближение $P(t)$ к стационарному уровню $P(\infty)$ связано преимущественно с медленным движением электронов [14]. В терминах нашей модели это означает $P(t)/P(\infty) \approx \varphi(t)$, $t \gg t_T$, где t_T — время пролета дырок через полимерный слой, функция $\varphi(t)$ нормирована условием $\varphi(\infty) = 1$. Полагая, что медленная зависимость описывается одним характерным временем τ_e (хотя бы на ограниченном интервале времени), можно представить ее в виде

$$\begin{aligned} \varphi(t) &\approx P(t)/P(\infty) \\ &= 1 - (1 - \varphi_0) \exp(-t/\tau_e), \quad t \gg t_T. \end{aligned} \quad (2)$$

Параметр φ_0 легко получить экстраполяцией зависимости (2) к моменту $t = 0$.

3.1. Плотность тока дырок вблизи катода: малосигнальный режим. В данном разделе обсуждается зависимость $J(L, t)$ в случае малого сигнала (МС), если инжекция основных носителей ограничена большим барьером. Электрическое поле можно считать однородным: $F_0 \approx (V - V_{bi})/L$, где V — приложенное напряжение, V_{bi} — встроенное напряжение, образованное разностью уровней Ферми электродов. Начальное распределение носителей считается далеким от равновесного [15]. В работе [15] получено

$$J(L, t) = J_h \left(1 - \int_0^L p_\delta(x, t) dx \right), \quad (3)$$

где J_h — плотность тока инжекции дырок $p_\delta(x, t)$ — функция распределения дырок, инжектированных в момент времени $t = 0$. Аналитическое решение для $p_\delta(x, t)$ было получено в работах [15,16]. При условии $t \gg t_{eq-\mu} \approx v_0^{-1} \exp[(\sigma/kT)^2]$, где $t_{eq-\mu}$ — характерное время установления квазиравновесного значения подвижности, v_0 — частотный фактор, σ — характерная ширина гауссовой функции, k — постоянная Больцмана, T — температура, это решение можно аппроксимировать гауссовой функцией

$$p_\delta(x, t) \approx [4\pi S_F(t, F_0)]^{-1/2} \times \exp[-(x - \mu_{eq} F_0 t)^2 / 4S_F(t, F_0)],$$

$$S_F(t, F_0) = \int_0^t dt' D_F(t', F_0), \quad (4)$$

которая характеризуется зависящим от времени коэффициентом полевой диффузии (ПД) $D_F(t, F_0)$ и подвижностью μ_{eq} . При этом условии средняя энергия заполненных состояний близка к равновесному значению. Время $t_{eq-\mu}$, однако, нельзя считать временем установления квазиравновесного режима, поскольку коэффициент ПД продолжает возрастать до тех пор, пока время не превысит значение $t_{eq-D} \approx v_0^{-1} \exp[2(\sigma/kT)^2]$. Очевидно, $t_{eq-D} \gg t_{eq-\mu}$ при условии $\sigma/kT \gg 1$. Из уравнений (3) и (4) следует

$$J(L, t) \approx J_h(1/2) \operatorname{erfc}[(L - \mu_{eq} F_0 t) / 2S_F^{1/2}(t, F_0)], \quad t \gg t_{eq-\mu}. \quad (5)$$

При $t \gg t_{eq-D}$, $D_F(t, F_0) \approx D_{F-eq}(F_0)$ и $S_F(t) \approx D_{F-eq} t$ устанавливается режим квазиравновесного (нормального) переноса, хотя $D_{F-eq}/\mu_{eq} \gg kT/e$ при $\sigma/kT \gg 1$, т.е. дисперсия аномально велика. В широком интервале времени $t_{eq-\mu} \ll t \ll t_{eq-D}$ реализуется режим „квазидисперсионного“ переноса, при котором возрастание $D_F(t, F_0)$ приводит к универсальности нормированных кривых как переходного тока в условиях ВП-эксперимента, так и тока проводимости вблизи катода $J(L, t)$ относительно изменений L и F_0 аналогично режиму дисперсионного переноса [15,17]. Время пролета дырок

t_T , как и в случае ВП-метода, определяется условием равенства средней координаты распределения дырок толщине пленки

$$\int_0^{\infty} dx x p_\delta(x, t_T) = L. \quad (6)$$

Это условие дает $t_T \approx L/(\mu_{eq} F_0)$ в квазиравновесном или квазидисперсионном режимах. Очевидно, $t_T \approx t_{1/2}$ (см. (5)), где время полуроста ПЭЛ $t_{1/2}$ определяется условием $P(t_{1/2}) = 0.5 \cdot P(\infty)$.

3.2. Плотность тока проводимости дырок вблизи катода, ограниченного пространственным зарядом. В этом случае электрическое поле неоднородно и определяется объемной плотностью дырок согласно уравнению Пуассона, т.е. дырочный ток ограничен пространственным зарядом (ТОПЗ). Если сильно неравновесный (дисперсионный) режим уже завершен, $t > t_{eq-\mu}$, то [15,16]

$$J(x, t) \approx \mu(t) \exp[-\lambda(t)t] F(x, t) p(x, t). \quad (7)$$

Множитель $\exp[-\lambda(t)t] \approx 1$ описывает захват на глубокие ловушки (слабый при данных условиях), $\mu(t) \exp[-\lambda(t)t] \approx \mu_{eq}$, $t \gg t_{eq-\mu}$. Функции $\lambda(t)$, $\mu(t)$ и $D_F(t)$ определяются энергетическим распределением прыжковых состояний $g(E)$ и температурой [15,16]. Согласно работе [21], плотность дырок без учета диффузии (как обычной, так и полевой) выражается формулой

$$p^{(0)}(x, t) = \varepsilon \varepsilon_0 / e M(t), \quad x_2(t) < x < x_1(t), \quad (8)$$

где $M(t) = \int_0^t dt' \mu(t')$, $x_1(t) = 2L \ln\{1/[1 - M(t)F_0/2L]\}$, а выражение для $x_2(t)$, как и для $x_1(t)$, получается из соответствующего результата работы [21] заменой μt на $M(t)$. при $x_1(t) < x < L$ получено $p^{(0)}(x, t) = 0$. Очевидно, что

$$p^{(0)}(x, t) = [\varepsilon \varepsilon_0 / e M(t)] \int_0^{x_1(t)} dx_* \delta(x - x_*), \quad x > x_2(t). \quad (9)$$

Чтобы приближенно учесть стимулированное полем „расплывание“ ступенчатой функции (9), следует заменить δ -функцию Дирака на гауссову функцию (4), заменив в последней $\mu_{eq} F_0 t$ на x_* и $S_F(t, F_0)$ на $S_F[t, F(x_*, t)]$. Используя уравнение (7), нетрудно получить

$$J(L, t) \approx \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \mu(t)}{2eM(t)} F(L, t) \exp[-\lambda(t)t] \times \operatorname{erfc} \left[\frac{L - x_1(t)}{2\sqrt{S_F[t, F(L, t)]}} \right], \quad t \leq t_1, \quad (10)$$

где момент t_1 определяется условием $x_1(t_1) = L$, т.е.

$$F_0 M(t_1) / L \approx 0.787. \quad (11)$$

В момент времени t_1 передний фронт дырок (без учета диффузии) достигает катода, т.е. время t_1

является временем пролета дырок в режиме ТОПЗ [18]. Поскольку $\mu(t) \approx \mu_{eq}$, $t_1 \approx 0.787L/\mu_{eq}F_0$. В первом приближении справедливо $F(L, t) \approx F^{(0)}(x_1, t) = F_0/[1 - M(t)F_0/2L]$. Чтобы повысить точность вычислений, следует учесть выход дырок из образца при $t < t_1$ вследствие ПД. Поэтому в уравнении (10) принимается $F(L, t) = F^{(0)}(x_1, t) - (e/\epsilon\epsilon_0) \int_L^\infty [p(x, t) - p^{(0)}(x, t)] dx$.

Уравнения (1) и (10) в режиме ТОПЗ (соответственно (1) и (5) в МО-режиме) дают приближенное аналитическое описание начального роста ПЭЛ. Следует заметить, что эффекты полного заполнения глубоких состояний при выводе этих уравнений не учитывались, так же как и полевая зависимость равновесной подвижности носителей. Данное допущение оправдано результатами вычислений [13,22], согласно которым при условиях $p/N \leq 10^{-4}$, $F_0 \leq 5 \cdot 10^5$ V/cm, $T > 250$ K и $\sigma/kT \leq 3$ подвижность зависит незначительно как от плотности дырок, так и от напряженности поля.

4. Результаты и обсуждение

Сигналы ПЭЛ были получены при трех значениях приложенного напряжения: 8, 12 и 16 V. При последующем анализе использованы сигналы одиночных импульсов, а не усредненные значения нескольких импульсов. В расчетах учитывали встроенное напряжение [23], определяемое как разность работы выхода анода (4.81 eV [24]) и Са-катода (2.8–2.9 eV), которое составляет для изучаемой системы около 2 V.

Нормированные сигналы ПЭЛ, вычисленные для режимов ТОПЗ и МС переноса дырок согласно уравнениям (1), (2), (10) и (1), (3) соответственно, показаны на рис. 1. Очевидно, в случае ТОПЗ начальный рост

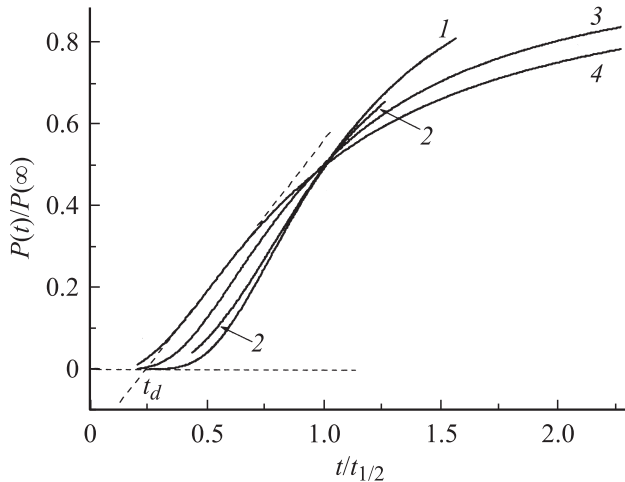


Рис. 1. Зависимости тока рекомбинации от времени, вычисленные для режимов ТОПЗ (1, 2) и МС (3, 4). Ток рекомбинации и время нормированы стационарным уровнем и временем полуроста соответственно. Значения приложенного напряжения, V: 1, 3 — 8, 2, 4 — 16. Штриховые линии показывают способ определения времени задержки t_d на примере кривой 4.

ПЭЛ более резкий. Время в каждом случае нормировано временем полуроста ПЭЛ $t_{1/2}$. Способ определения времени задержки t_d показан штриховыми линиями. Вычисления проведены для двух величин приложенного напряжения — 8 и 16 V. С учетом встроенного напряжения $V_{bi} = 2$ V средняя напряженность поля составляет $6 \cdot 10^5$ и $14 \cdot 10^5$ V/cm соответственно. Остальные параметры таковы: $\phi_0 = 0.3$, $\tau_e = 3t_1$, где значение t_1 вычислено из уравнения (10) (ТОПЗ), $\phi(t) = \phi_0$ (МС), $\sigma = 0.075$ eV, $T = 295$ K, концентрация прыжковых состояний — $N = 4.6 \cdot 10^{21}$ cm⁻³, $2\gamma N^{-1/3} = 10$ (γ — обратный радиус локализации). Параметр дисперсии сигнала $W = (t_{1/2} - t_d)/t_{1/2}$ [17] изменяется от 0.64 до 0.76 в режиме МС и от 0.52 до 0.58 в режиме ТОПЗ. В обоих случаях параметр W изменяется значительно слабее, чем предсказывает обычная формула $W = \sqrt{\pi D/\mu F_0 L}$ [9,17] в предположении, что коэффициент ПД не зависит от времени, $D = D_{F_{eq}} \propto F_0^2$ [17]. Таким образом, рис. 1 показывает приближенную универсальность нормированных кривых для обоих случаев. Универсальность возникает в силу зависимости коэффициента ПД от времени, при этом $D \approx D_F(t_{1/2})$ [17]. Если же предположить, что выполняется соотношение Эйнштейна, т. е. $D/\mu = kT/e$, то должно быть изменение W с ростом поля при комнатной температуре от 0.11 до 0.07, что противоречит результатам как вычислений, так и эксперимента (см. далее).

Результаты вычислений приведены в сравнении с экспериментальными данными на рис. 2–4. На рис. 2 показаны зависимости величины $1 - P(t)/P(\infty)$ от времени, нормированного на $t_{1/2}$, в полулогарифмическом масштабе. Такое представление сигналов ПЭЛ позволяет найти время пролета t_T согласно методу из работы [14] (см. штриховые прямые на рисунке). Следует напомнить, что авторы работы [14] предложили определять время пролета по пересечению прямых, показывающих начальное (быстрое, связанное с движением дырок) и конечное (медленное, обусловленное движением электронов) убывание величины $1 - P(t)/P(\infty)$ в полулогарифмическом масштабе (в предположении, что указанные законы убывания можно аппроксимировать прямыми). Время задержки t_d определяется по пересечению начальной прямой и горизонтальной прямой, отвечающей $P(t) = P(0) = 0$. Время пролета, определенное таким способом, очень близко ко времени $t_{1/2}$, поскольку $P(t_T)/P(\infty) \approx 1/2$, как видно из рисунка. Последнее справедливо и для экспериментальных данных, приведенных на рис. 13 в работе [14]. На основании данных, представленных на рис. 2, были получены следующие параметры зависимости $\phi(t)$, входящие в уравнение (2): $\phi_0 \approx 0.3$, $\tau_e(V = 10$ V) = $2.2t_{1/2}$, $\tau_e(V = 16$ V) = $2.7t_{1/2}$. Анализ формулы (2) показывает, что $\phi(t) \approx \phi_0$ при условии

$$t/\tau_e \leq \phi_0/(1 - \phi_0), \tag{12}$$

которое при $t \leq t_{1/2}$ выполнено. Таким образом, время $t_{1/2}$ действительно определяется транспортом дырок.

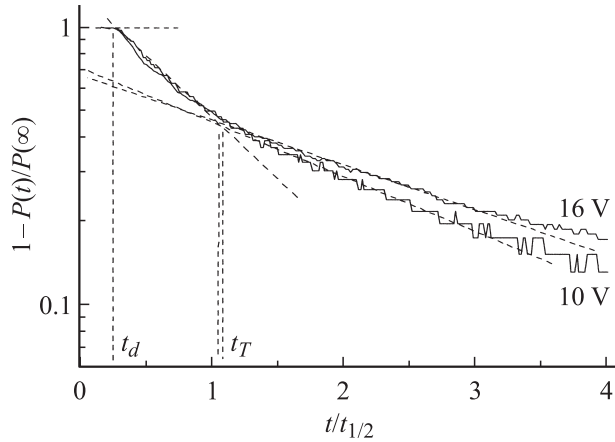


Рис. 2. Нормированные кривые ПЭЛ, полученные экспериментально для двух значений приложенного напряжения (приведены на рисунке). Штриховые линии показывают способ определения времен задержки и пролета.

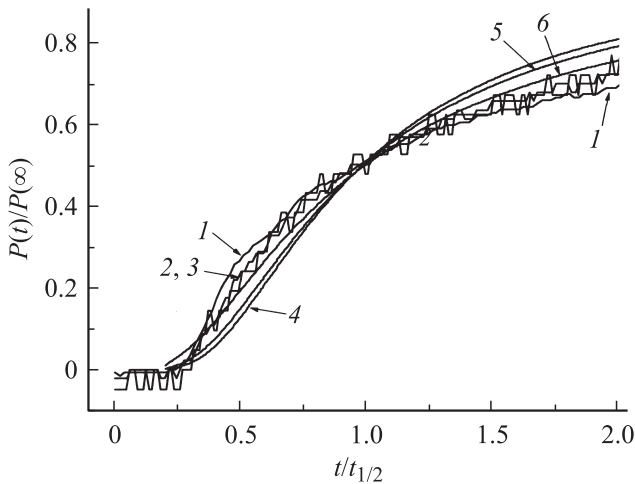


Рис. 3. Временные зависимости интенсивности ПЭЛ, измеренные экспериментально (1–3), в сравнении с результатами вычислений в малосигнальном режиме (4–6). Значения приложенного напряжения, V: 1, 4 — 8; 2, 5 — 10; 3, 6 — 16.

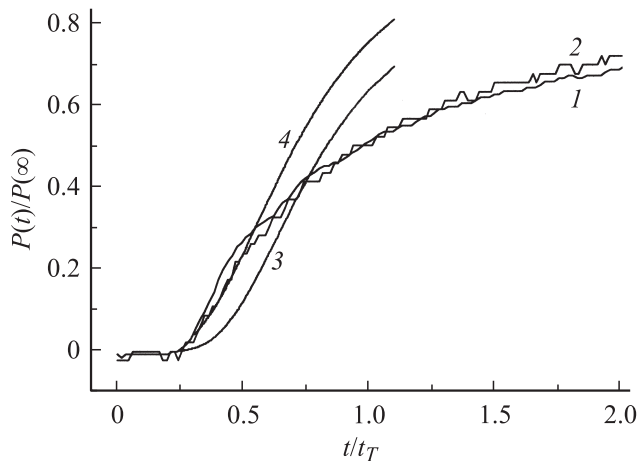


Рис. 4. Временные зависимости измеренной интенсивности ПЭЛ (1, 2) в сравнении с вычисленным в режиме ТОПЗ (3, 4). Значения приложенного напряжения, V: 1, 3 — 10; 2, 4 — 16.

На рис. 3 показаны кривые ПЭЛ в линейном масштабе на начальном интервале времени, нормированные на установившийся уровень $P(\infty)$. Как экспериментальные кривые (1–3), так и расчетные для режима МС (4–6) почти универсальны и достаточно хорошо совпадают, хотя начальный рост экспериментальных кривых несколько быстрее. Время нормировано временем полуроста $t_{1/2}$ (эксперимент) и теоретическим временем пролета t_T (расчет). Очевидно равенство этих времен, тогда как время задержки t_d существенно меньше, чем время пролета. Время задержки ПЭЛ определяет время пролета наиболее быстрой фракции дырок. Отождествление времени задержки с временем пролета приведет к существенному завышению дрейфовой подвижности дырок (для структуры, исследованной в настоящей работе, примерно в 4 раза), а также к неправильному определению характера полевой зависимости подвижности. К такому выводу пришли и авторы работы [14]. Предложенный ими метод определения дрейфовой подвижности быстрых носителей заряда дает для исследованной нами полимерной структуры практически те же значения, что и наш метод, согласно которому время пролета есть $t_{1/2}$. Последний метод представляется более подходящим, если дальняя асимптотика ПЭЛ не является чисто экспоненциальной, в то время как метод из работы [14] имеет преимущество в том случае, если установившийся уровень ПЭЛ не может быть уверенно определен.

В изученном нами ОСИД барьер для инжекции дырок высотой 0.5–0.6 eV присутствует в силу различия работы выхода ПАНИ (4.8–4.9 eV) и среднего положения транспортного уровня дырок в исследуемом полимере относительно вакуума (в П-МЭГ-ФВ уровень дырочных поляронов равен 5.4 eV [25]). Следовательно, в случае низких напряжений применимость МС приближения оправдана. Однако при повышении напряжения положение может измениться. Поэтому ПЭЛ была рассчитана также для режима ТОПЗ при тех же значениях параметров, что и на рис. 3, и сопоставлена с данными эксперимента (рис. 4). Время нормировано величиной $t_T = t_{1/2}$ и $t_T = t_1$ (см. (11)) для экспериментальных (1, 2) и теоретических кривых (3, 4) соответственно. В случае напряжения 16 V начальный рост расчетной кривой хорошо соответствует экспериментальным данным, в то время как при меньших рабочих напряжениях ($V = 8$ и 10 V) эксперименту хорошо соответствуют кривые, рассчитанные в МС-режиме (рис. 3). Дальнейшее возрастание расчетных кривых ПЭЛ в режиме ТОПЗ происходит слишком быстро, что указывает на недостаточную точность приближенного уравнения (10) при временах, близких ко времени пролета. Тем не менее время полуроста ПЭЛ, рассчитанное в режиме ТОПЗ при $V = 10$ V и частотном факторе $\nu_0 = 1 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, равно $t_{1/2} = 7.5 \mu\text{s}$ и хорошо совпадает с экспериментальным значением, равным $7.2 \mu\text{s}$. В режиме МС модель дает время полуроста $t_{1/2} = 23.1 \mu\text{s}$ для тех же значений всех параметров. Видно, что отношение времен пролета в

режимах МС и ТОПЗ не равно 0.787, поскольку в данных условиях транспорт не является равновесным.

В эксперименте наблюдали слабую зависимость времени полуроста от напряжения ($t_{1/2} = 9.5$ и $7.2 \mu\text{s}$ при $V = 10$ и 16 V соответственно), из которой следует, что подвижность дырок уменьшается с ростом напряженности поля. Такая полевая зависимость подвижности, полученная из метода ПЭЛ, может быть связана со следующим обстоятельством. Известно, что ВП-измерения пленок П-МЭГ-ФВ, полного аналога СПФВ, выявили сильное влияние на дрейфовую подвижность дырок морфологии полимера, в том числе размера, концентрации и ориентации доменов регулярно упакованных звеньев макромолекул [26]. Причем размер доменов зависит от условий формирования твердого слоя полимера, в частности от метода нанесения слоя. В работе [27] было показано, что слой, приготовленный методом центрифугирования, состоит из чередующихся подслоев толщиной 4.2 nm с высокой и низкой электронной плотностью, что формирует барьеры для транспорта носителей заряда. Влияние на кинетику ПЭЛ глубоких ловушек (или энергетических барьеров, возникших вследствие особенностей морфологии образца), которые могут находиться как в глубине полимерного слоя, так и в приэлектродных областях, неоднократно отмечалось в литературе (см., например, [14,28]). В нашем случае остается предположить, что транспорт носителей заряда в пленке СПФВ протекает по механизму, в котором время переноса через барьеры слабо зависит от внешнего электрического поля.

5. Заключение

Эффекты аномальной дисперсии носителей заряда, стимулированной электрическим полем, нельзя игнорировать исходя как из теоретических, так и из экспериментальных результатов. Временем пролета фронта носителей заряда является скорее время возрастания интенсивности ПЭЛ до половины стационарного значения, чем время задержки. Влияние морфологии полимерных пленок на кинетику ПЭЛ является предметом дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность О.Л. Грибковой за предоставление раствора полианилина.

Список литературы

- [1] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. DosSantos, J.L. Brédas, M. Löglund, W.R. Salaneck. *Nature* **397**, 121 (1999).
- [2] P.W.M. Blom, M.C.J.M. Vissenberg. *Mater. Sci. Eng.* **27**, 53 (2000).
- [3] A.P. Kulkarni, C.J. Tonzola, A. Babel, S.A. Jenekhe. *Chem. Mater.* **16**, 4556 (2004).
- [4] A.B. Ванников. *Рос. хим. журн.* **45**, 41 (2001).
- [5] F. So, B. Krummacher, M.K. Mathai, D. Poplavskyy, S.A. Choulis, V.-E. Choong. *J. Appl. Phys.* **102**, 091 101 (2007).
- [6] C.-Y. Liu, S.-A. Chen. *Macromol. Rapid Commun.* **28**, 1743 (2007).
- [7] A.R. Tameev. *Nonlin. Opt. Quant. Opt.* **37**, 185 (2007).
- [8] B.K. Crone, I.H. Campbell, P.S. Davids, D.L. Smith, C.J. Neef, J.P. Ferraris. *J. Appl. Phys.* **86**, 5767 (1999).
- [9] H. Bässler. *Phys. Status Solidi B* **175**, 15 (1993).
- [10] С.В. Новиков, А.В. Ванников. *Хим. физика* **13**, 99 (1994).
- [11] S.V. Novikov, D.H. Dunlap, V.M. Kenkre, P.E. Parris, A.V. Vannikov. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4472 (1998).
- [12] W.F. Pasveer, J. Cottaar, C. Tanase, R. Coehoorn, P.A. Bobbert, P.W.M. Blom, D.M. de Leeuw, M.A.J. Michels. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 206 601 (2005).
- [13] В.И. Архипов, А.И. Руденко, А.М. Андриеш, М.С. Иову, С.Д. Шутов. *Нестационарные инжекционные токи в неупорядоченных твердых телах*. Штиинца, Кишинев (1983). 176 с.
- [14] D.J. Pinner, R.H. Friend, N. Tessler. *J. Appl. Phys.* **86**, 5116 (1999).
- [15] V.R. Nikitenko, H. von Seggern, H. Bässler. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 136 210 (2007).
- [16] В.Р. Никитенко, А.П. Гютнев. *ФТП* **41**, 1118 (2007).
- [17] V.R. Nikitenko, H. von Seggern. *J. Appl. Phys.* **102**, 103 708 (2007).
- [18] I.H. Campbell, D.L. Smith, C.J. Neef, J.P. Ferraris. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2809 (1999).
- [19] В.Ф. Иванов, О.Л. Грибкова, К.В. Чеберяко, А.А. Некрасов, В.А. Тверской, А.В. Ванников. *Электрохимия* **40**, 339 (2004).
- [20] L. Bozano, S.A. Carter, J.C. Scott, G.G. Malliaras, P.S. Brock. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1132 (1999).
- [21] A. Many, G. Rakavy. *Phys. Rev.* **126**, 1980 (1962).
- [22] V.I. Arkhipov, P. Heremans, E.V. Emelianova, G.J. Adriaenssens. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4154 (2001).
- [23] J.C. Scott, G.G. Malliaras, W.D. Chen, J.-C. Breach, J.R. Salem, P.J. Brock. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1510 (1999).
- [24] J.R. Posdorfer, B. Werner, B. Wessling, S. Heun, H. Becker. *Proc. SPIE* **5214**, 188 (2004).
- [25] I.H. Campbell, T.W. Hagler, D.L. Smith, J.P. Ferraris. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1900 (1996).
- [26] A.R. Inigo, H.C. Chiu, W. Fann, Y.S. Huang, U.S. Jeng, T.L. Lin, C.H. Hsu, K.Y. Peng, S.A. Chen. *Phys. Rev. B* **69**, 075 201 (2004).
- [27] Y.F. Huang, A.R. Inigo, C.C. Chang, K.C. Li, C.F. Liang, C.W. Chang, T.S. Lim, S.H. Chen, J.D. White, U.S. Jeng, A.C. Su, Y.S. Huang, K.Y. Peng, S.A. Chen, W.W. Pai, C.H. Lin, A.R. Tameev, S.V. Novikov, A.V. Vannikov, W. Fann. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 2902 (2007).
- [28] S. Barth, P. Müller, H. Riel, P.F. Seidler, W. Riess, H. Vestweber, H. Bässler. *J. Appl. Phys.* **89**, 3711 (2001).