

06

## **Электролюминесценция новых окрашенных полимерных монослоев в сэндвич-структурах**

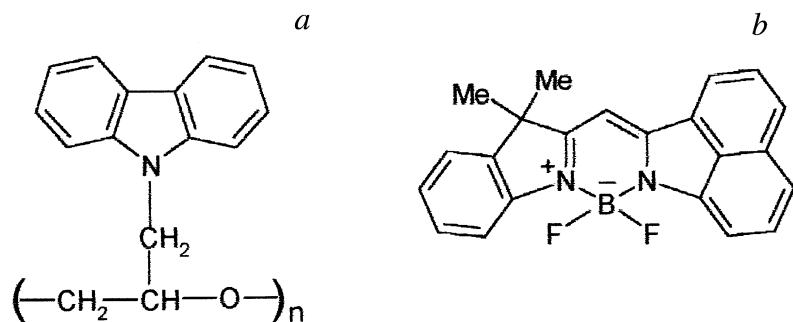
© Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев,  
Украина  
E-mail: daviden@ukrpack.net  
Институт органической химии НАН Украины, Киев, Украина  
E-mail: alexish@i.com.ua

*Поступило в Редакцию 16 января 2002 г.*

Обнаружена и исследована электролюминесценция образцов сэндвич-структуры с излучающим слоем на основе пленок поли-N-эпоксипропилкарбазола, допированных бор-дифторидным комплексом органического красителя. Электролюминесценция реализована на инжектирующих контактах из Al или In, которые более технологичны, чем традиционно используемые магнии-серебряные электроды. Установлено, что электролюминесценция определяется объемной рекомбинацией носителей заряда, а центрами рекомбинации являются молекулы красителя. Ее эффективность максимальна при 50 mass.% красителя и субмикронной толщине полимерной пленки. Тушение интенсивности электролюминесценции с ростом толщины полимерной пленки связано с накоплением объемного пространственного заряда за короткое время после приложения электрического поля.

Разработка новых органических материалов на основе полимерных пленок для электролюминесцирующих устройств является актуальной задачей ввиду важности для практического применения и трудностей, существующих в ныне применяемых [1–3]. Для получения эффекта электролюминесценции (EL) необходимо выполнение нескольких обязательных условий: эффективная инжекция носителей заряда во внешнем электрическом поле из электрических контактов в органическую полимерную пленку; транспорт носителей заряда через объем этой пленки к центрам, в которых инжектированные заряды встречаются и рекомбинируют; рекомбинация зарядов должна происходить с излучением квантов света. Трудности здесь состоят в подборе инжектирующих



**Рис. 1.** Фотопроводящий полимер: *a* — поли-N-эпоксипропилкарбазол (PEPC); *b* — краситель BFI.

контактов, в создании условий для эффективного транспорта носителей без их захвата в объеме полимерной пленки, в достижении эффективной излучательной рекомбинации. Известные электролюминесцирующие устройства на основе сэндвич-структур используют главным образом отдельные полимерные транспортные и светоизлучающие слои, а также сложные в технологическом исполнении магний-серебряные катоды.

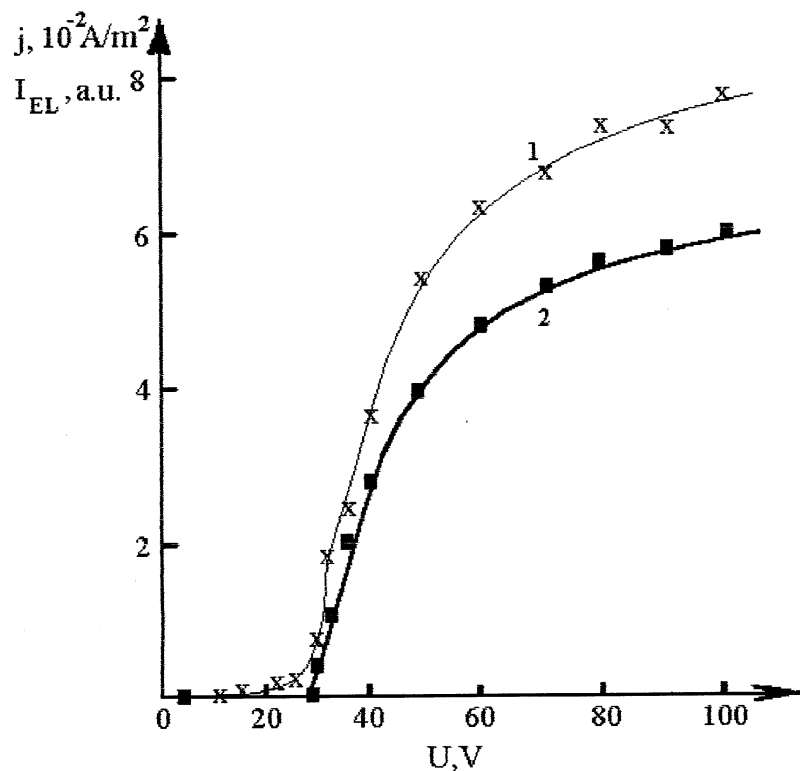
В настоящей работе представлены результаты исследований, направленных на создание новых электролюминесцирующих материалов и композиций, а именно электролюминесцентных свойств пленок фотопроводящего полимера поли-N-эпоксипропилкарбазола (PEPC), допированного красителем BFI (рис. 1).

Для исследований образцы приготавливали в виде сэндвич-структур: стеклянная подложка —  $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO)–PEPC + N mass.% BFI–Al. Концентрацию красителя N изменяли в пределах от 1 до 70 mass.%. Пленки PEPC + N mass.% BFI приготавливали путем полива раствора соответствующего количества PEPC и BFI в хлороформе на стеклянные подложки с ITO и сушки его в течение 3 h в термошкафу при температуре  $+80^\circ\text{C}$ . Толщину ( $L$ ) полимерных пленок изменяли в пределах  $0.5\text{--}5\ \mu\text{m}$ . Металлические контакты наносили на поверхность полимерной пленки методом термического напыления в вакуумной камере. Спектры коэффициента поглощения, интенсивности фотолюминесценции и EL пленок PEPC + N mass.% BFI измеряли в области длин волн света  $\lambda = 400\text{--}1000\ \text{nm}$ . Плотность электрического тока ( $j$ ) и интегральную интенсивность ( $I_{\text{EL}}$ ) излучения EL, появляющегося со

стороны прозрачного контакта ИТО в момент подключения электрического напряжения на электрические контакты, в образцах сэндвич-структуры определяли в зависимости от величины и полярности электрического напряжения ( $U$ ), приложенного к электрическим контактам, времени ( $t$ ) после момента включения  $U$ , толщины полимерной пленки. Все измерения проведены в нормальных условиях при комнатной температуре.

Образцы сэндвич-структуры с пленками PEPC без добавок красителя обладают низкой электропроводностью и не проявляют эффекта EL, а поглощение пленок PEPC находится в области  $\lambda < 400$  nm. Образцы ИТО–PEPC + N mass.% BFI–Al характеризуются значительной электропроводностью, которая возрастает с увеличением N, а поглощение в видимой области света определяется электронным поглощением BFI, которое при незначительных N имеет выраженную колебательную структуру. С ростом концентрации BFI, начиная с  $N > 1$ , колебательная структура спектров значительно сглаживается, а полоса уширяется и смещается в длинноволновую область. При увеличении N от 1 до 50 длина волны света, соответствующая максимуму полосы поглощения, изменяется от 530 до 510 nm, а длина волны света, соответствующая максимуму флуоресценции, изменяется от 612 до 638 nm. Это свидетельствует о возникновении межмолекулярных взаимодействий в системе краситель–краситель, предельным случаем которых является агрегация [4].

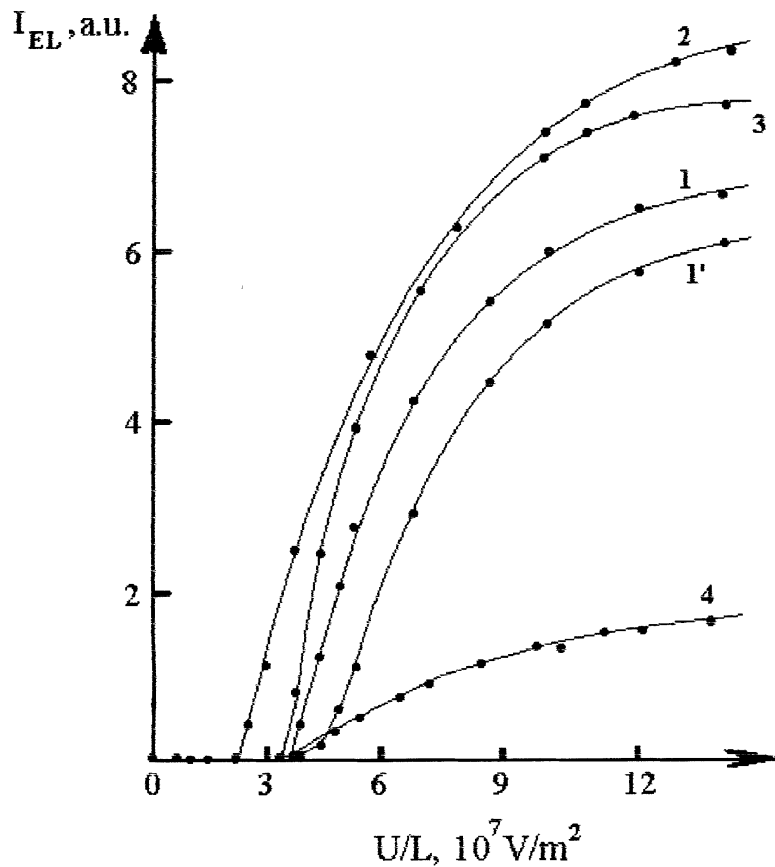
Увеличение концентрации BFI в образцах ИТО–PEPC + N mass.% BFI–Al приводит к появлению EL. Спектры флуоресценции и EL совпадают. После включения  $U$  величина  $I_{EL}$  быстро достигает максимума, а затем (за несколько секунд и меньше) уменьшается до своего квазистационарного значения. Скорость спада интенсивности EL после включения  $U$  и разница между максимальным и квазистационарным значениями  $I_{EL}$  увеличиваются с ростом  $U$ . Такая же закономерность наблюдается и для зависимости  $j$  от  $U$  и  $t$ . Скорость спада  $I_{EL}$  после включения  $U$  и разница между максимальным и квазистационарным значениями  $I_{EL}$  больше, чем эти же характеристики для тока проводимости. После выключения  $U$ , выдержки образца в темноте в течение нескольких секунд и последующего включения электрического напряжения, величины  $j$  и  $I_{EL}$  восстанавливаются до своих максимальных значений, а кинетики их спада после включения  $U$  повторяются. Величины  $j$  и  $I_{EL}$  зависят от полярности приложенного электрического напряжения и больше при



**Рис. 2.** Графики зависимостей  $j(U)$  (кривая 1) и  $I_{EL}(U)$  (кривая 2) в образце ПТО-PEPC + 50 mass.% BFI-Al для  $L = 0.7 \mu\text{m}$  при отрицательной полярности электрического напряжения на алюминиевом электроде.

отрицательной полярности на алюминиевом электроде. С увеличением  $N$  при одинаковых  $L$  и величины внешнего электрического поля с напряженностью  $U/L$  величина  $I_{EL}$  вначале возрастает, достигает максимума вблизи  $N = 50$ , а затем уменьшается. Яркость излучения EL может достигать нескольких десятков  $\text{cd}/\text{m}^2$ , что обеспечивает его наблюдение невооруженным глазом при комнатном освещении.

С ростом  $U$  величины  $j$  и  $I_{EL}$  увеличиваются, но их рост нелинейно зависит от  $U$  (рис. 2). Из рис. 2 видно, что при значении



**Рис. 3.** Графики зависимости  $I_{EL}(U)$  в образце ПГО-PEPC + 50 mass.% BFI-Al для  $L = 0.7 \mu\text{m}$  при отрицательной (кривая 1) и положительной (кривая 1') полярности электрического напряжения на алюминиевом электроде, в образце ПГО-PEPC + 50 mass.% BFI-In для  $L = 0.7 \mu\text{m}$  при отрицательной (кривая 2) полярности электрического напряжения на индиевом электроде, в образце ПГО-PEPC + 50 mass.% BFI-Al для  $L = 1.0 \mu\text{m}$  при отрицательной полярности электрического напряжения на алюминиевом электроде (кривая 3) и в образце ПГО-PEPC + 50 mass.% BFI-Al для  $L = 3.1 \mu\text{m}$  при отрицательной полярности электрического напряжения на алюминиевом электроде (кривая 4).

$U/L \sim 3 \cdot 10^7$  V/m характер зависимости  $j$  от  $U$  изменяется, а именно уменьшается скорость роста этой зависимости. При этом появляется излучение EL. С увеличением  $L$  при одинаковых значениях  $N$  и  $U/L$  величина  $I_{EL}$  возрастает, достигает максимального значения вблизи  $L = 1 \mu\text{m}$ , а затем уменьшается (рис. 3). На рис. 2, 3 представлены графики зависимости  $I_{EL}$  и  $j$  в образцах ПТО-PEPC + 50 mass.% BFI-Al для разных  $U/L$ . Дополнительными исследованиями установлено, что величины  $j$  и  $I_{EL}$  увеличиваются при замене алюминиевого электрода на электрод из индия (кривые 1 и 2 на рис. 3). Видно, что при замене алюминиевого катода на катод из индия уменьшается пороговое значение  $U/L$ , при котором становится заметен эффект EL.

На основании полученных экспериментальных результатов мы можем предложить модель для их интерпретации. Положительные (дырки) и отрицательные (электроны) носители заряда появляются в полимерной пленке в результате термополевой инжекции из электродов и их дрейфа во внешнем электрическом поле. Вывод о вкладе в  $j$  токов термополевой инжекции носителей заряда из контактов следует из того, что  $j$  увеличивается с уменьшением  $L$  для  $L < 1 \mu\text{m}$ , а зависимость  $j$  от  $U/L$  соответствует зависимости Ричардсона-Шотки [5]. Так как  $j$  и  $I_{EL}$  увеличиваются с ростом  $N$  вплоть до  $N = 50$ , а именно при увеличении степени агрегации красителя, то можно предположить, что дрейф инжектированных дырок в основном осуществляется так же, как и в пленках PEPC без добавок [6], а именно посредством прыжков между карбазолильными группами PEPC. Транспорт инжектированных электронов, который отсутствует в пленках PEPC без добавок, становится возможным, и его условия улучшаются благодаря увеличению концентрации BFI. Поэтому можно считать, что транспорт неравновесных электронов осуществляется по молекулам BFI и облегчается с ростом их агрегации. Эффект EL в образцах сэндвич-структуры связан с объемной излучательной рекомбинацией носителей заряда в молекулах BFI. Уменьшение эффекта EL связано с тем, что в пленках PEPC, допированных ионными и внутриионными красителями, образуются ловушки для неравновесных носителей заряда вблизи ионов красителя [7]. Инжектированные дырки могут заполнить ловушки вблизи ионов красителя. В последнем случае молекула красителя будет выведена из рассмотрения эффекта EL, так как захваченный ею инжектированный электрон не сможет рекомбинировать с захваченной на ловушку дыркой. Кроме того, в работах [8,9] на основании исследований фотопроводящих и люминесцентных свойств пленок PEPC,

допированных скварилиевым красителем, установлено, что ловушки могут также образовываться вблизи электрически заряженных фрагментов этого красителя. Поскольку ВFI так же, как сквараины, имеет биполярное строение [4], то, по-видимому, и в пленках PEPC с ВFI возможно образование ловушек для неравновесных носителей заряда вблизи электрически заряженных фрагментов молекул ВFI.

## Список литературы

- [1] *Burn P.L., Holmes A.B., Kraft A. et al. // Nature. 1992. V. 356. N 6364. P. 47–52.*
- [2] *Kalinowski J. // Electrical and Related Properties of Organic Solids. / R.W. Munn, A. Miniewicz, B. Kuchta. Kluwer Academic Publishers. 1997. P. 167–206.*
- [3] *Mitschke U., Bauerle P. // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. N 8. P. 1471–1507.*
- [4] *Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наук. думка, 1994. 214 с.*
- [5] *Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 2001. Т. 37. № 6. С. 336–340.*
- [6] *Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников. Киев: Лыбидь, 1994. 176 с.*
- [7] *Davidenko N., Ishchenko A., Derevyanko N. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. V. 361. P. 71–76.*
- [8] *Давиденко Н.А., Ищенко А.А. // ФТТ. 2000. Т. 42. № 8. С. 1365–1371.*
- [9] *Скрышевский Ю.А., Давиденко Н.А., Ищенко А.А. и др. // Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 88. № 3. С. 399–405.*