

07

Механизмы излучательной рекомбинации в амбиполярных светоизлучающих полевых транзисторах на основе органических полимеров и неорганических наночастиц

© О.П. Чикалова-Лузина¹, А.Н. Алешин¹, В.М. Вяткин²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)

E-mail: o_chikalova@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 августа 2015 г.

Рассмотрены механизмы излучательной рекомбинации в амбиполярных светоизлучающих полевых транзисторах с композитными активными слоями на основе органического полимера PFO и неорганических наночастиц ZnO. Теоретический анализ излучательной рекомбинации в аккумуляционном слое структуры выполнен в рамках модели, позволяющей получить аналитическое описание процесса. Найдено выражение для полной скорости рекомбинации и выполнены численные расчеты. Получено соответствие результатов расчета и экспериментальных данных для интегральной интенсивности электролюминесценции в рассмотренной композитной структуре.

Новым направлением в органической электронике являются светоизлучающие органические полевые транзисторы (СИ-ОПТ), совмещающие в себе эмиссионные свойства органических светодиодов с переключающими свойствами органических полевых транзисторов. СИ-ОПТ могут работать как в униполярном, так и в амбиполярном режиме, для них характерно наличие *pn*-перехода, контролируемого напряжением на затворе, при этом эмиссия света наблюдается из узкой зоны перекрытия зон инжектированных носителей. Большое количество экспериментальных исследований, обзор которых дан в [1], было выполнено для СИ-ОПТ на основе чистых полимеров. СИ-ОПТ на основе нанокompозитных материалов, включающих полупроводниковые полимеры (PFO,

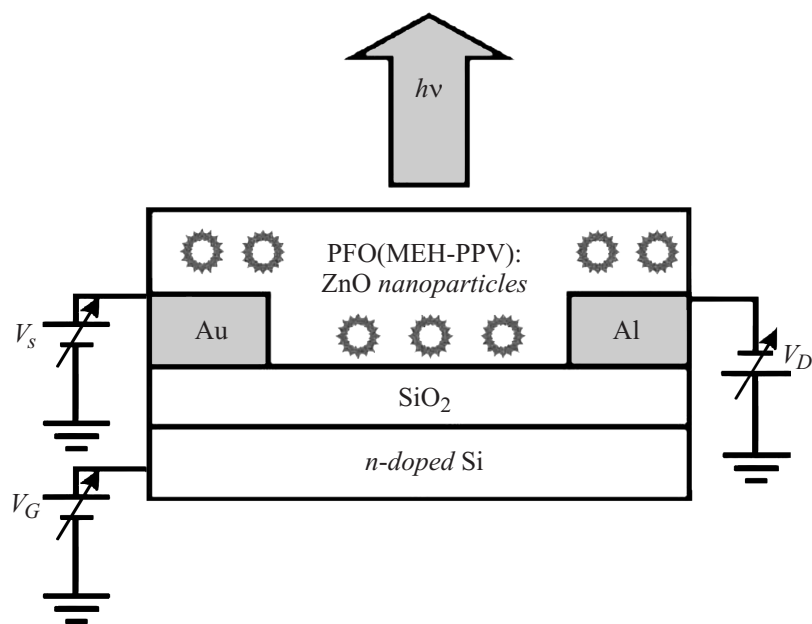


Рис. 1. Схема СИ-ОПТ на основе органического полимера и наночастиц ZnO.

МЕH-PPV) и неорганические наночастицы ZnO, были впервые экспериментально исследованы в ряде работ, представленных в обзоре [2]. Использование композитов органика — неорганические наночастицы для создания СИ-ОПТ является перспективным, но пока еще недостаточно исследованным направлением в органической электронике.

Теоретическое исследование процессов в СИ-ОПТ на основе чистых полупроводниковых полимеров выполнено в работе [3]. Однако, насколько нам известно, рассмотрение рекомбинации инжектированных носителей в СИ-ОПТ на основе композитов полимер — неорганические наночастицы в литературе не представлено. В данной работе проведен теоретический анализ процессов, связанных с излучательной рекомбинацией носителей заряда в амбиполярном СИ-ОПТ на основе полупроводникового полимера PFO и неорганических наночастиц ZnO, схема которого представлена на рис. 1.

Как известно, в СИ-ОПТ на основе чистых органических полимеров формируется аккумуляционный слой инжектированных носителей при интерфейсе полимер–изолятор. Типичная толщина этого слоя составляет 1–10 нм [3]. В данной работе рассматриваются СИ-ОПТ с композитными активными слоями, включающими наночастицы ZnO диаметром 20–50 нм, использованными в экспериментах [2,4]. При таких размерах наночастиц аккумуляционный слой не содержит их и формируется только носителями, инжектированными в полимерную матрицу. Наночастицы ZnO находятся в области активного слоя, где концентрация носителей матрицы существенно меньше.

Для аккумуляционного слоя в амбиполярном СИ-ОПТ может быть использовано приближение, в котором локальный заряд в областях между контактами истока (стока) и зоной рекомбинации определяется выражением [3]:

$$e[p(x) - n(x)] = C[V(x) - V_g]. \quad (1)$$

Здесь $n(x)$ и $p(x)$ — локальные поверхностные концентрации электронов и дырок, e — элементарный заряд, $V(x)$ — локальный потенциал в канале, V_g — потенциал затвора, $0 < x < L$, L — длина канала. Емкость затвора на единицу площади $C = \epsilon_0 \epsilon_r / d$, где ϵ_r и d — диэлектрическая постоянная и толщина изолятора затвора, ϵ_0 — электрическая постоянная. Плотность дрейфового тока в аккумуляционном слое можно представить выражениями $j_n = -en\mu_n(dV/dx)$ и $j_p = -ep\mu_p(dV/dx)$, где μ_n и μ_p — подвижности электронов и дырок. В модели предполагается постоянство электростатического поля в зоне рекомбинации, что позволяет получить аналитическое описание этой зоны. Скорость рекомбинации инжектированных электронов и дырок в области перекрытия их плотностей $n(x)$ и $p(x)$ описывается стандартной бимолекулярной формулой $R = \gamma n(x)p(x)$. Для рекомбинации типа Ланжевена константа рекомбинации γ определяется подвижностями электронов и дырок как $\gamma = e(\mu_n + \mu_p) / \epsilon_0 \epsilon_k$, ϵ_k — диэлектрическая константа органической матрицы. Из уравнений непрерывности могут быть найдены эффективные плотности $n'(x)$ и $p'(x)$ в области рекомбинации, определенные как $n'(x) = \mu_n n(x)$ и $p'(x) = \mu_p p(x)$, в виде

$$n' = \frac{n'_0}{\exp[\alpha n'_0(x - x_0)] + 1} \quad \text{и} \quad p' = \frac{p'_0 \exp[\alpha p'_0(x - x_0)]}{\exp[\alpha p'_0(x - x_0)] + 1}. \quad (2)$$

Здесь $\alpha = \gamma/\mu_n\mu_p E$, x_0 — положение центра зоны рекомбинации, $p'_0 = p_0\mu_p$ и $n'_0 = n_0\mu_n$ — эффективные плотности носителей на границах зоны рекомбинации, для которых выполняется $p'_0 = n'_0 = j/eE$ и $p'(x_0) = n'(x_0) = (1/2)n'_0$. В данной работе в отличие от работы [3], где рассматривается np -переход, выполнен анализ зоны рекомбинации для случая pn -перехода, для которого потенциалы на истоке V_s , стоке V_d и затворе V_g удовлетворяют неравенству $V_d > V_g > V_s$.

Профиль скорости рекомбинации, вычисленный как $R = \gamma n(x)p(x)$, имеет вид

$$R = \frac{\gamma n_0'^2}{\mu_n\mu_p} \frac{\exp[\alpha n_0'(x - x_0)]}{\{\exp[\alpha n_0'(x - x_0)] + 1\}^2}. \quad (3)$$

Ширина зоны рекомбинации W определяется так, что при $x = x_0 \pm (1/2)W$ скорость рекомбинации $R(x)$ имеет значение, в e раз меньше максимального. Тогда $W = 4.34/n_0\mu_n\alpha$. Нами вычислена полная скорость рекомбинации, определяющая интегральную интенсивность электролюминесценции, $R_{integr} = \int_{x_0-W/2}^{x_0+W/2} R(x)dx$. Для рекомбинационного профиля (3) может быть получено

$$R_{integr} = n_0\mu_n E \text{th}(n_0\mu_n\alpha W/4) = 0.8n_0\mu_n E. \quad (4)$$

Поскольку основное падение напряжения $V(x)$, согласно выражению (1), происходит в зоне рекомбинации, где сильно меняется концентрация носителей, $E \approx V_d/W$ при $V_s = 0$. Вне зоны рекомбинации $V(x)$ изменяется слабо. Следовательно, в соответствии с (1) для концентрации электронов на границе зоны рекомбинации можно принять $n_0 = n(x=0) = \frac{C}{e\delta} V_g$ и для концентрации дырок на границе зоны рекомбинации $p_0 = p(x=L) = \frac{C}{e\delta} (V_d - V_g)$. Эти выражения при учете условия на границах зоны рекомбинации $p'_0 = n'_0$ задают связь потенциалов V_d и V_g в виде $V_g = V_d/(1 + \mu_n/\mu_p)$ [3]. Численные расчеты полной скорости рекомбинации инжектированных носителей заряда R_{integr} в зависимости от напряжения на затворе V_g были выполнены для значений напряжения на стоке V_d , определяемом полученным соотношением. В исследованной экспериментально структуре емкость на единицу площади слоя изолятора $C = 100 \mu\text{F}/\text{m}^2$ [2]. Для подвижностей электронов и дырок приняты их значения в чистой матрице PFO $\mu_n = 6 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ и $\mu_p = 3 \cdot 10^{-8} \text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [2], толщина δ

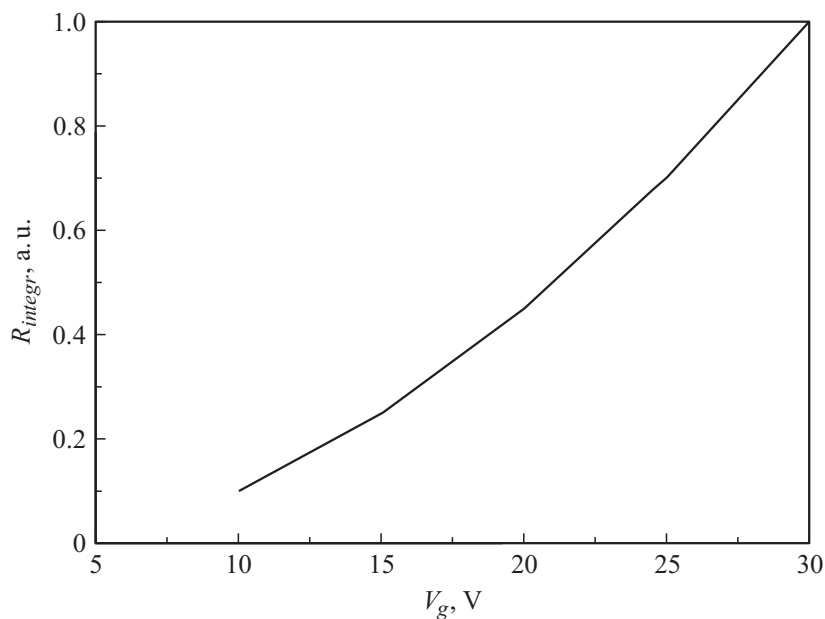


Рис. 2. Скорость рекомбинации R_{integr} в зависимости от напряжения на затворе V_g .

аккумуляционного слоя принималась равной 5 nm. Вычисленные значения полной скорости рекомбинации в зависимости от V_g в интервале, для которого ранее нами были получены экспериментальные данные для интегральной интенсивности электролюминесценции в зависимости от V_{SD} и V_g [4], представлены на рис. 2. Видно, что при увеличении V_g в три раза от 10 до 30 V при соответствующем изменении V_d скорость рекомбинации изменяется примерно на порядок. Отношение экспериментально определенных значений интегральной интенсивности электролюминесценции для V_g , равных 20 и 25 V, и отношение вычисленных значений полной скорости рекомбинации для тех же значений V_g находятся в хорошем соответствии, составляя 1.6 и примерно 2.0, что свидетельствует о применимости теоретической модели для описания рекомбинации в амбиполярных СИ-ОПТ на основе композитных материалов.

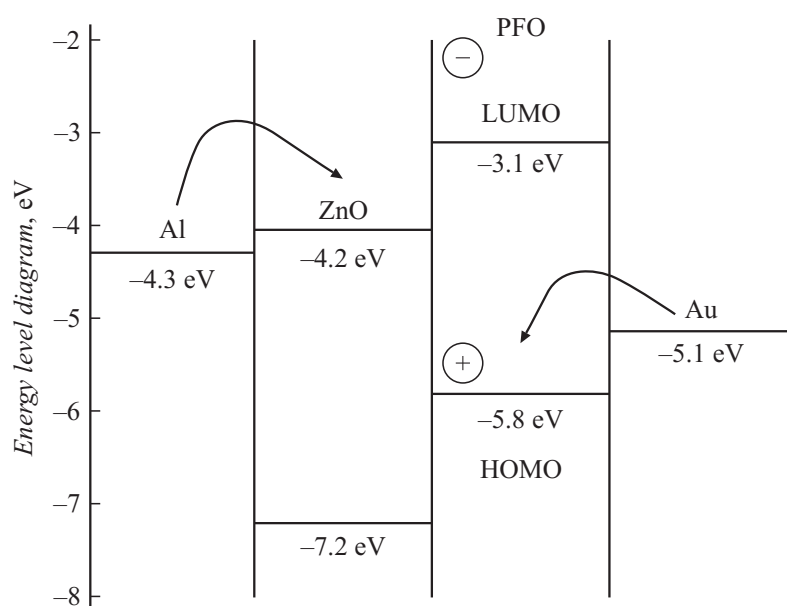


Рис. 3. Зонная диаграмма структуры Au–PFO:ZnO–Al.

Как уже отмечалось, наночастицы ZnO ввиду их размеров (20–50 nm), превышающих толщину аккумуляционного слоя, не содержатся в аккумуляционном слое, где накоплена большая часть инжектированных зарядов. Однако граница аккумуляционного слоя не является резкой, и некоторая часть инжектированных носителей имеется вне этого слоя и дает вклад в интенсивность электролюминесценции. Кроме того, там, где сосуществуют неравновесные носители матрицы и наночастицы ZnO, может происходить инжекция неравновесных носителей из матрицы в наночастицы. Как видно из рис. 3, где представлена зонная диаграмма рассматриваемой нами композитной структуры Au–PFO:ZnO–Al, для инжекции электронов из матрицы в наночастицы ZnO нет энергетического барьера. Существует энергетический барьер для инжекции дырок. Однако захваченный наночастицей электрон снижает барьер для дырки и увеличивает вероятность ее

захвата. Рекомбинация пары захваченных носителей должна приводить к вкладу люминесценции от ZnO.

Возможна также рекомбинация носителей при интерфейсе полимер–наночастицы ZnO. Захваченный наночастицей электрон может рекомбинировать с дыркой в расположенном при интерфейсе мономере PFO по механизму геминальной реакции. При этом энергия излучаемого фотона определяется разностью энергий зоны проводимости ZnO и уровня НОМО. Для системы ZnO–PFO эта энергия соответствует длине волны эмиссии, большей длин волн в области эмиссии матрицы PFO, как видно из рис. 3.

Захват экситона матрицы наночастицей ZnO по ферстеровскому механизму не представляется вероятным в рассматриваемой системе, поскольку ширина запрещенной зоны наночастицы превышает разность энергии LUMO и НОМО полимера.

В литературе имеются результаты исследований рекомбинации носителей по перечисленным механизмам в различных нанокompозитных системах. Очевидно, что процессы рекомбинации, происходящие вне аккумуляционного слоя, существенно менее эффективны, чем рекомбинация в аккумуляционном слое из-за существенно меньшей плотности инжектированных носителей. Следует отметить, что механизмы рекомбинации, связанные с наночастицами, дадут значительно больший вклад в электролюминесценцию СИ-ОПТ в случае их меньших размеров, при которых они могут содержаться в аккумуляционном слое. Экспериментальные исследования свойств СИ-ОПТ на основе композитов PFO:ZnO с меньшими размерами наночастиц ZnO являются нашей следующей задачей.

Таким образом, выполнен теоретический анализ процессов рекомбинации в СИ-ОПТ с композитными активными слоями на основе полимера PFO и неорганических наночастиц ZnO на основании модели, в которой потенциалы V_s , V_d и V_g связаны условием непрерывности тока. Получено выражение для полной скорости рекомбинации в аккумуляционном слое и выполнен численный расчет. Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными для интегральной интенсивности электролюминесценции [4] показывает удовлетворительное соответствие, что свидетельствует о применимости теоретической модели для описания рекомбинации в амбиполярных СИ-ОПТ на основе композитных материалов. Рассмотрены также механизмы излучательной рекомбинации в области активного слоя, содержащей наночастицы.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-02-01897.

Список литературы

- [1] *Wakayama Y., Hayakawa R., Seo H.-S.* // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2014. V. 15. P. 024 202–024 220.
- [2] *Алешин А.Н.* // *Высокомолекулярные соединения. Сер. Тематический выпуск по органической электронике.* 2014. Т. 56. С. 49–61.
- [3] *Kemerink M., Charrier D.S.H., Smits E.C.P., Mathijssen S.G.J., Leeuw D.M., Janssen R.A.* // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 033 312 (1–3).
- [4] *Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Petrov V.N., Titkov A.N.* // *Org. Electron.* 2011. V. 12. P. 1285–1292.