14,15

Электрические и оптические свойства светоизлучающих полевых транзисторов на основе композитных пленок полимера МЕН-РРV с наночастицами ZnO

© А.Н. Алешин, И.П. Щербаков, Ф.С. Федичкин, П.Е. Гусаков

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

E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 14 мая 2012 г.)

Исследованы оптические и электрические свойства светоизлучающих полевых транзисторных структур с активным слоем на основе нанокомпозитных пленок, содержащих наночастицы окиси цинка (ZnO) диспергированные в матрице растворимого сопряженного полимера MEH-PPV. Установлено, что вольт-амперные характеристики полевого транзистора на основе пленок MEH-PPV:ZnO с соотношением компонентов композита 2:1 имеют амбиполярный характер, а значения подвижности при 300 K в таких структурах достигают ~ $1.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ и ~ $1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ для электронов и дырок соответственно, что близко к подвижности в полевых транзистора на основе пленок ZnO. Показано, что амбиполярный полевой транзистор на основе пленок MEH-PPV:ZnO излучает свет как при положительном, так и при отрицательном смещении на затворе. Обсуждаются механизмы инжекции, транспорта носителей заряда и излучательной рекомбинации в исследованных структурах.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-8 направление "Полифункциональные материалы для молекулярной электроники", грантов РФФИ № 11-02-00451-а и НШ-3008.2012.2.

1. Введение

Нанокомпозитные 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 (ОС), солнечные батареи, ячейки памяти и др. [1-4]. Использование нанокомпозитных материалов для создания органических полевых транзисторов (ОПТ, англ. — OFET) является перспективным, но пока недостаточно исследованным направлением в органической электронике. Новым направлением в этой области являются впервые полученные в 2003 году светоизлучающие органические полевые транзисторы (СИ-ОПТ, англ. — LE-OFETs), которые совмещают в себе эмиссионные свойства ОС с переключающими свойствами ОПТ [5]. СИ-ОПТ могут работать как в униполярном [5,6], так и в амбиполярном [7–9] режимах. В последние годы были продемонстрированы СИ-ОПТ с активным слоем, состоящим из монополимеров [5-9], полимерных смесей [10], двух [11] или трех [12] полимерных слоев. При этом эффективность излучения трехслойного СИ-ОПТ оказалась сравнимой и даже выше, чем эффективность эквивалентных ОС [12]. Стоит отметить, что до начала наших исследований в литературе не было информации относительно СИ-ОПТ на основе нанокомпозитных материалов, включающих полупроводниковые полимеры и неорганические наночастицы. Недавно нами были продемонстрированы такие СИ-ОПТ с активным слоем на основе растворимого полимера-полифлуорена (PFO) и наночастиц окиси цинка (ZnO), которые могут работать как в униполярном,

так и в амбиполярном режимах при высоких и средних концентрациях наночастиц ZnO соответственно. При этом было обнаружено, что СИ-ОПТ на основе пленок PFO:ZnO обладают аномально высокими значениями подвижности [13,14]. ОПТ на основе матрицы другого широко используемого в полимерной оптоэлектронике полимера — poly[2-methoxy,5-(2-ethylhexyloxy)-1,4phenylenevinylene] (MEH-PPV) с внедренными в нее наночастицами ZnO также были продемонстрированы недавно в работе [15]. С одной стороны, в ОПТ на основе пленок MEH-PPV: ZnO были достигнуты достаточно высокие значения подвижности дырок, вплоть до $\sim 0.15 \, {\rm cm^2/Vs}$ [16], с другой стороны СИ-ОПТ были реализованы только на основе чистых пленок МЕН-РРУ [17]. Свойства СИ-ОПТ на основе композитных пленок MEH-PPV: ZnO подробно не изучены до настоящего времени. Важность таких исследований заключается в том, что СИ-ОПТ структуры являются важным этапом в создании новых светоизлучающих приборов, таких как полимерные и композитные инжекционные лазеры.

Целью настоящей работы являлось исследование оптических и электрических свойств СИ-ОПТ структур с активным слоем на основе нанокомпозитных пленок, содержащих наночастицы ZnO диспергированные в матрице растворимого сопряженного полимера MEH-PPV. Установлено, что вольт-амперные характеристики ОПТ на основе пленок MEH-PPV: ZnO с соотношением компонентов композита 2:1 имеют амбиполярный характер с высокими значениями подвижности при 300 К доходящими до ~ $1.2 \, {\rm cm}^2/{\rm Vs}$ и ~ $1.4 \, {\rm cm}^2/{\rm Vs}$ для электронов и дырок соответственно. Это близко к подвижности в полевых транзисторах на основе пленок ZnO.

Показано, что амбиполярные ОПТ на основе пленок MEH-PPV: ZnO излучают свет как при положительном так и при отрицательном смещении на затворе. Обсуждаются механизмы инжекции носителей заряда и излучения света в СИ-ОПТ структурах на основе пленок MEH-PPV: ZnO.

2. Объекты и методы исследования

Нами исследовались оптические и электрические свойства пленок композитов на основе растворимого poly[2-methoxy,5-(2сопряженного полимера ethylhexyloxy)-1.4-phenylenevinylene] (MEH-PPV), $(C_{18}H_{28}O_2)_n$, средняя молекулярная масса. $M_w \sim 4 - 7 \cdot 10^4$, запрещенной ширина зоны, $E_g \sim 2.24 \,\mathrm{eV},$ наночастиц ZnO И диаметром $\sim 50-70 \,\mathrm{nm}, \ E_g \sim 3.3 \,\mathrm{eV}$ плотность — $5.6 \,\mathrm{g/cm^3}$. Структура молекулы полимера MEH-PPV приведена на вставке к рис. 1. Полимер МЕН-РРУ и наночастицы ZnO, используемые в наших экспериментах, были приобретены в Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной обработки. В процессе изготовления ОПТ структур MEH-PPV растворялся в хлороформе, в котором также готовился коллоидный раствор наночастиц ZnO. Полученные растворы смешивались и после обработки ультразвуком в течение 8-10 min $(f \sim 22 \, \mathrm{kHz})$ наносились на кремниевые подложки (*n*-Si со слоем SiO₂ толщиной \sim 200 nm) с термически напыленными Au- и Al-электродами. В полученных n-Si/SiO₂/Au/MEH-PPV: ZnO/Al OПT структурах n-Si является затвором, а Аu- и Аl-электроды — истоком и стоком соответственно; расстояние между Аии А1-электродами и ширина электродов составляли $\sim 7\,\mu{
m m}$ и $\sim 1\,{
m mm}$ соответственно. Слои наносились из 20% раствора полимера MEH-PPV и наночастиц ZnO в хлороформе, а затем высушивались при 80°С



Рис. 1. Спектры поглощения и ФЛ пленок МЕН-РРV (тонкие сплошные линии) и МЕН-РРV: ZnO (2:1) (жирные сплошные линии). Толщина пленок ~ 0.6 mm. Вставка: химическая структура МЕН-РРV.

в течение 20-30 min в атмосфере азота. Толщина слоев оценивалась по результатам исследований пленок на атомно-силовом микроскопе и составляла $\sim 0.6\,\mu m.$ Содержание частиц ZnO в композитах составляло $\sim 10-33$ wt.%. Исследования спектров поглощения композитных пленок проводились с использованием спектрометра Cary-50 (Varian), при этом пленки наносились на кварцевые подложки (толщина пленок ~ 1 µm). Исследования спектров фотолюминесценции (ФЛ) пленок композитов MEH-PPV: ZnO проводилось с использованием установки на основе зеркального монохроматора SPM-2, работающего в диапазоне $\sim 300 - 830 \,\mathrm{nm}$ и имеющего спектральное разрешение от 0.5 до 5 nm. Для возбуждения ФЛ использовался импульсный ультрафиолетовый азотный лазер ЛГИ-21 с длиной волны излучения 337.1 nm, плотностью энергии в импульсе более 10^{-4} J/cm^2 и длительностью импульса $\sim 10^{-8}$ s. На выходе SPM-2 спектры ФЛ регистрировались в спектральном диапазоне $\lambda \sim 300 - 830 \, \text{nm}$ фотоэлектронным умножителем ФЭУ-136, с помощью которого регистрировался и сигнал интегральной интенсивности электролюминесценции (ЭЛ) при 300° К. При измерении ФЛ- и ЭЛ-образцов для увеличения интенсивности использовалось специальное зеркало. Разрешающая способность всей установки составляла $\sim 2\,\text{nm}.$ Для исследования кинетики $\Phi\Pi$ пленок MEH-PPV: ZnO использовались запоминающие широкополосные осциллографы двухканальные ТЕКТRONIX TDS 2002В и ACK-3106.

Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) ОПТ-структур на основе композитов MEH-PPV: ZnO, помещенных на держателе азотного криостата, проводились на постоянном токе при 300° K в вакууме ($3 \cdot 10^{-3}$ Torr), в темноте, в диапазоне напряжений от -30 V до +30 V с использованием автоматизированной установки для измерения ВАХ на основе пикоамперметра Keithley 6487 и программируемого источника питания АКИП-1124. Электрические контакты к образцам выполнялись серебряной проволокой с использованием углеродной или серебряной проволокой с использованием углеродной или серебряной проводящих паст (SPI conductive carbon silver paint). Подвижность носителей заряда композитного активного слоя, μ_{FET} , оценивалась из ВАХ ОПТ в режимах насыщения и слабых полей соответственно из соотношений [18]

$$I_{\rm DS} = (W/2L)\,\mu_{\rm FET}\,C_1(V_{\rm G} - V_{\rm th})^2,\tag{1}$$

$$I_{\rm DS} = (W/L)\,\mu_{\rm FET}\,C_1(V_{\rm G} - V_{\rm th})V_{\rm DS},\qquad(2)$$

где $I_{\rm DS}$ и $V_{\rm DS}$ — ток и напряжение между стоком и истоком, W — ширина канала, L — длина канала, C_1 — емкость на квадрат площади SiO₂ (для толщины ~ 200 nm, $C_1 \sim 7-10 \,\mathrm{nF/cm^2}$), $V_{\rm G}$ — напряжение на затворе, и $V_{\rm th}$ — пороговое напряжение, которое соответствует началу режима накопления.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры поглощения и ФЛ пленок MEH-PPV и MEH-PPV: ZnO (концентрация на-

7

 \triangleleft 3 MEH-PPV: ZnO

ночастиц ZnO ~ 33 wt.%, весовое соотношение полимера и наночастиц — 2:1). Как видно из рис. 1, спектры поглощения, как пленки MEH-PPV так и композитной пленки MEH-PPV: ZnO имеют максимумы в области $\lambda \sim 500$ nm, при этом введение наночастиц ZnO в матрицу полимера MEH-PPV приводит к уменьшению интенсивности поглощения в композитной пленке по отношению к пленке MEH-PPV, что подтверждает наличие взаимодействия между молекулами полимера и наночастиц ZnO. Спектры ФЛ пленок MEH-PPV и MEH-PPV: ZnO (рис. 1) показывают, что введение в полимерную матрицу наночастиц ZnO приводит к смещению положения максимума $\Phi\Pi$ от $\lambda\sim 600\,\text{nm}$ (МЕН-РРV) к $\lambda \sim 640$ nm (МЕН-РРV:ZnO). Рост концентрации наночастиц ZnO приводит к появлению пика $\Phi \Pi \sim 380 \, \text{nm}$, связанного с $\Phi \Pi$ -наночастиц ZnO [19]. Исследования кинетики ФЛ пленок MEH-PPV и MEH-PPV:ZnO (ZnO ~ 33 wt.%) позволили оценить характерные времена релаксации возбужденных состояний, используя соотношение: $I_{\rm PL} \sim e^{-\tau/t}$, где τ — время жизни возбужденных состояний. Полученные значения т показывают, что время жизни т возбужденных состояний MEH-PPV в максимуме спектра $\Phi \Pi ~(\lambda \sim 650 \text{ nm})$ составляет $\sim 2.5\,\mathrm{ms},$ что в 1.4 больше au носителей в максимуме спектра ФЛ композитной пленки МЕН-PPV:ZnO ($\tau \sim 1.8 \, \text{ms}$ при $\lambda \sim 650 \, \text{nm}$). Таким образом, время жизни возбужденных состояний в пленке чистого MEH-PPV снижается при введении в полимерную матрицу наночастиц ZnO, что указывает на рост концентрации дефектов в полимерной цепи MEH-PPV [20].

На рис. 2, а, b показаны типичные ВАХ ОПТ на основе композитной пленки MEH-PPV: ZnO (2:1), полученные в вакууме при различных напряжениях на затворе. Структура ОПТ с композитным активным слоем на основе MEH-PPV: ZnO показана на вставке к рис. 2, b. Как видно из рис. 2, а, вид ВАХ ОПТ на основе МЕН-PPV: ZnO при отрицательных значениях $V_{\rm G}$ характерен для дырочного транспорта в режиме, близком к режиму насыщения. При этом зависимости $I_{\rm DS}$ от $V_{\rm DS}$ не являются полностью плоскими, что, вероятно, является следствием влияния токов утечки между электродами истоком и затвором. При достаточно больших значениях $V_{\rm DS} > 25 \, {\rm V}$ наблюдалось резкое увеличение $I_{\rm DS}$ для ОПТ на основе пленок MEH-PPV: ZnO (вставка на рис. 2, a), что коррелирует с видом ВАХ, наблюдавшимся ранее в ОПТ на основе других органических материалов [6,14]. Такое поведение ВАХ указывает на возникновение канала, связанного с электронным транспортом при отрицательных значениях V_G. При положительных значениях V_G поведение ВАХ было аналогичным, однако в этом случае увеличение I_{DS} (связанное с началом дырочного транспорта) было более ярко выраженным, как показано на рис. 2, b. Наблюдаемое поведение ВАХ при отрицательных и положительных значениях V_G коррелирует с результатами численного моделирования, проведенного в работе [21], которое предсказывает суперлинейное увеличение тока насыщения в амбиполярном режиме ОПТ. Переходные характеристики для ОПТ в режиме насыщения при положительных и отрицательных значениях

3 $V_{\rm G} = -15 \, {\rm V}$ 2 $V_{\rm G} = -10 \, {\rm V}$ 1 $V_{\rm G} = -5 \, {\rm V}$ $V_{\rm G}^{\rm G} = 0 \, {\rm V}$ 0 10 20 30 0 40 $V_{\rm DS}, V$ 4 b $V_{\rm G} = 15 \, {\rm V}$ 3 ď *I*_{DS}, 10⁻⁴ A Au 2 *n*-droped $V_{\rm G} = 10 \, {\rm V}$ 1 = 5 V $V_{\rm G}$ 0 20 30 0 10 40 50 $V_{\rm DS}, V$ Рис. 2. a - BAX OПT на основе MEH-PPV: ZnO (2:1) при

300° К для различных отрицательных значений V_G. На вставке показан рост $I_{\rm DS}$ при $V_{\rm DS} > 25 \,{\rm V}$ и $V_{\rm G} = -10 \,{\rm V}$. b — BAX того же образца при 300°К для различных положительных значений V_G. Вставка: структура СИ-ОПТ на основе пленки MEH-PPV: ZnO.

 $V_{\rm G}$, показаны на рис. 3. Значения $V_{\rm G}$ изменялись от +30до -30 V с шагом 0.5 V при постоянном напряжении $V_{\rm DS} = -10$ V. Как видно из рис. 3, при относительно небольшой концентрации наночастиц ZnO (2:1) ОПТ на основе пленки MEH-PPV: ZnO работает в режиме накопления как для электронов, так и для дырок. При этом MEH-PPV: ZnO ОПТ демонстрирует переходные характеристики с небольшим обратимым гистерезисом, амплитуда которого значительно меньше гистерезиса, наблюдавшегося ранее в ОПТ на основе чистого МЕН-PPV [16]. Такой вид ВАХ означает, что плотность ловушек в ОПТ на основе MEH-PPV: ZnO меньше, чем в ОПТ на основе чистого MEH-PPV, что должно приводить к улучшению электрических характеристик композитного ОПТ. Электронная и дырочная подвижности, µ_{FET}, для MEH-PPV: ZnO ОПТ были рассчитаны для режимов насыщения и слабых полей согласно выражени-



MEH-PPV: ZnO

а



Рис. 3. Переходные характеристики ОПТ на основе МЕН-PPV:ZnO (2:1) при 300 К для $V_{\rm DS} = -10$ V. Вставка: зависимость $I_{\rm DS}^{0.5}$ от $V_{\rm G}$ для того же образца.

ям (1) и (2). Для ОПТ на основе пленки MEH-PPV: ZnO (2:1), показанного на рис. 3, величины порогового напряжения $V_{\rm th}$, оцененные из зависимостей $I_{\rm DS}^{0.5}$ от $V_{\rm G}$ при $V_{
m DS} = -10$ V, составили $\sim +0.5$ V и $\sim +2$ V для отрицательных и положительных значений V_G соответственно (вставка на рис. 3). Значения электронной и дырочной подвижности при 300° К для ОПТ на основе пленки MEH-PPV: ZnO (2:1), рассчитанные по формуле (1), составили $\sim 1.2\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{Vs}$ и $\sim 1.4\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{Vs}$ соответственно. Значения µ_{FET} при 300° K, оцененные для того же образца с использованием формулы (2), составили $\sim 0.32\,{
m cm^2/Vs}$ и $\sim 0.63\,{
m cm^2/Vs}$ для электронов дырок соответственно, были ниже значений, полученных для режима насыщения, что, возможно, связано с влиянием на ВАХ ОПТ токов утечки в режиме насыщения. Отношение ON/OFF, характеризующее отношение токов через ОПТ без смещения на затворе и при подаче смещения на затвор, определенное из переходных характеристик, составило $\sim 10^4$ для $V_{
m G} \sim -30$ V, что выше значений ON/OFF, полученных ранее для PFO:ZnO ОПТ [13,14]. Подобное поведение ВАХ и переходных характеристик наблюдалось и для других исследованных ОПТ на основе композитных пленок MEH-PPV: ZnO с концентрацией наночастиц ZnO ~ 10 wt.% и ~ 25 wt.%. 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} (300° K), полученные в наших экспериментах для MEH-PPV: ZnO ОПТ с промежуточной концентрацией наночастиц ZnO, гораздо выше, чем те, которые обычно наблюдаются для ОПТ на основе пленок чистого MEH-PPV ($\sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [22]), что может быть связано с вкладом как р-, так и п-компонент композита MEH-PPV: ZnO в процесс переноса заряда.

Полученные высокие значения μ_{FET} (300° K) в ОПТ на основе композитных пленок MEH-PPV: ZnO, на наш взгляд, могут быть связаны с вкладом в суммарную подвижность от подвижности в наночастицах ZnO, введение которых может приводить к снижению плотности ловушек в полимере, а также к образованию комплексов ZnO-MEH-PPV и агломератов между Al–Au-электродами. Это объяснение коррелирует с высокими значениями μ_{FET} (300° K), полученными для поликристаллического ZnO (~ 20 cm²/Vs) [23] и для ОПТ на основе ZnO (~ 7.2 cm²/Vs) [24]. Механизм транспорта, обусловленный комплексами с переносом заряда, образующимися на границе полимер-неорганические наночастицы, требует дальнейших исследований.

Оптические выходные характеристики (зависимость интенсивности ЭЛ от VDS) при отрицательных и положительных значениях V_G амбиполярного СИ-ОПТ на основе MEH-PPV: ZnO (2:1) показаны на рис. 4. Как видно, интенсивность интегральной ЭЛ при 300° К растет с увеличением напряжения V_{DS} как при отрицательном, так и при положительном V_G. В СИ-ОПТ-структурах на основе композитных пленок МЕН-PPV: ZnO наблюдается асимметричный вид зависимости интегральной интенсивности ЭЛ от V_{DS} с большей интенсивностью интегральной ЭЛ при положительных значениях $V_{\rm DS}$ относительно отрицательных $V_{\rm DS}$, что, возможно, связано с формированием комплексов полимер-наночастицы. Существует фиксированное напряжение начала ЭЛ при $V_{\rm DS} \sim 10$ V, которое не зависит от концентрации наночастиц ZnO и полярности V_G. Это напряжение отсечки можно наблюдать при значениях V_G вплоть до -30 V (рис. 4). Такая зависимость интенсивности интегральной ЭЛ от V_{DS} коррелирует с наблюдавшимся ранее поведением интенсивности интегральной ЭЛ в СИ-ОПТ на основе тетрацена, полифлуорена и PFO:ZnO [5,13,14]. Однако



Рис. 4. Оптические выходные характеристики СИ-ОПТ на основе MEH-PPV: ZnO (2:1): интенсивность интегральной ЭЛ в зависимости от V_{DS} при различных значениях V_G при 300°K. Вставка: зонная диаграмма Au-MEH-PPV: ZnO-Al структуры.

в случае СИ-ОПТ на основе пленок MEH-PPV: ZnO величина напряжения отсечки V_{DS} в 2 раза выше по сравнению с СИ-ОПТ на основе пленок PFO: ZnO. Была также измерена зависимость интегральной интенсивности ЭЛ от величины напряженности электрического поля (до полей $\sim 2.5 \cdot 10^3 \,\text{V/cm}$) для СИ-ОПТ на основе MEH-PPV: ZnO в различных спектральных диапазонах: 1) весь диапазон — интеграл; 2) $\lambda \sim 600-830$ nm; 3) $\lambda \sim 450-620$ nm; 4) $\lambda \sim 300-400$ nm [19]. Как следует из полученных результатов, спектральное распределение ЭЛ в СИ-ОПТ на основе MEH-PPV: ZnO лежит в основном в красной области спектра, что соответствует излучению из полимерной матрицы MEH-PPV. Так, для МЕН-РРУ: ZnO СИ-ОПТ (2:1) доля излучения в красной и синей областях спектра составляет ~ 60 и $\sim 10\%$ от интегральной интенсивности ЭЛ соответственно, что коррелирует со спектром ФЛ таких композитных пленок (рис. 1). Механизм образования возбужденных состояний в композитных пленках MEH-PPV: ZnO включает в себя возбуждение носителей с высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО) на низшую свободную молекулярную орбиталь (LUMO) в полимере MEH-PPV, вклад в излучательную рекомбинацию от излучения наночастиц ZnO (при $\lambda \sim 380$ nm), а также вклад излучения от комплексов полимер-наночастицы. Как было показано в [19], некоторые каналы рекомбинации в таких системах могут быть подавлены с помощью изменения концентрации наночастиц ZnO.

Для выяснения деталей механизма инжекции носителей заряда рассмотрим зонную диаграмму структуры Au-MEH-PPV: ZnO-Al, показанную на вставке к рис. 4. Как следует из этой зонной диаграммы, работа выхода для Au и Al электродов составляет $\sim 5.1\,\mathrm{eV}$ и $\sim 4.3 \, \text{eV}$ соответственно, в то время как энергии уровней НОМО и LUMO в MEH-PPV равны $\sim 5.0\,{\rm eV}$ и ~ 2.8 eV соответственно. Таким образом, барьер для дырок на контакте Au-MEH-PPV составляет $\sim 0.1\,\text{eV},$ а для электронов на контакте Al-MEH-PPV $\sim 1.5 \, \text{eV}$. Это делает Аи контакт предпочтительным для инжекции дырок в полимер MEH-PPV. С другой стороны, энергии, соответствующие краям валентной зоны ($\sim 7.2\,{\rm eV}$) и зоны проводимости ($\sim 4.2 \, \mathrm{eV}$) в ZnO ясно указывают на наличие значительного энергетического барьера для дырок который, однако, может быть преодолен при транспорте носителей из ZnO в MEH-PPV, при этом энергия инжекционного барьера для электронов на контакте Al-ZnO составляет $\sim 0.1 \, \text{eV}$. Из этих данных видно, что структура Au-MEH-PPV: ZnO-Al должна работать как амбиполярный СИ-ОПТ, что хорошо согласуется с нашими экспериментальными результатами для СИ-ОПТ на основе пленок MEH-PPV: ZnO с относительно небольшой концентрацией наночастиц ZnO. Можно предположить, что введение наночастиц ZnO снижает плотность ловушек в полимере MEH-PPV, что, вероятно, является причиной повышения подвижности в таких ОПТ-стуктурах.

Согласно механизму электролюминесценции СИ-ОПТ-структур, предложенному в работах [25,26], излучение в униполярном режиме обусловлено наличием стабильного резервуара электронов, находящихся в полимере в непосредственной близости от А1 контакта. Транспорт носителей заряда в структуре Al/MEH-PPV происходит после формирования контакта и возникновения на нем постоянного электрохимического потенциала. Диффузия электронов из металла в MEH-PPV прекращается после возникновения самоиндуцированного накопленным зарядом электрического поля, при этом масса избыточных электронов располагается рядом с контактом Al. В режиме накопления дырки движутся от истока — Аи-электрода к стоку — Аl-электроду, где они могут либо поглощаться металлом, либо рекомбинировать с электронами резервуара (объемного заряда). Как было недавно показано в [9,25,26], переход от униполярного к амбиполярному транспортному режиму приводит к изменению положения зоны рекомбинации носителей заряда при движении носителей с одного контакта к другому. 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 изменению режима транспорта от униполярного к амбиполярному. При этом пространственные неоднородности канала в СИ-ОПТ на основе MEH-PPV: ZnO могут влиять на ЭЛ и инжекцию электронов и дырок из электродов Al и Au. Полученные результаты свидетельствуют о том, что СИ-ОПТ на основе растворимых сопряженных полимеров, таких как MEH-PPV, и полупроводниковых наночастиц ZnO представляют собой пример многофункциональных устройств, технология получения которых совместима с современными печатными органическими электронными технологиями.

4. Заключение

Нами были получены и исследованы оптические и электрические характеристики СИ-ОПТ с активным слоем на основе композитных пленок МЕН-PPV: ZnO с промежуточным содержанием наночастиц ZnO (10-33 wt.%). Было установлено, что СИ-ОПТ на основе пленок MEH-PPV: ZnO демонстрируют амбиполярное поведение ВАХ и работает в режиме насыщения тока при аккумуляции как дырок, так и электронов. Показано, что включение наночастиц ZnO в полимерную матрицу значительно повышает дырочную и электронную подвижности носителей заряда в таких структурах, при этом для амбиполярного СИ-ОПТ на основе MEH-PPV: ZnO (ZnO \sim 33 wt.%), значения электронной и дырочной подвижности при 300° К составляют $\sim 1.2 \, \mathrm{cm}^2/\mathrm{Vs}$ и $\sim 1.4 \, \mathrm{cm}^2/\mathrm{Vs}$ соответственно, что близко к подвижности в полевых транзисторах на основе ZnO. СИ-ОПТ на основе композитных пленок МЕН-PPV: ZnO демонстрируют ВАХ с незначительным гистерезисом. Амбиполярный СИ-ОПТ на основе пленок MEH-PPV: ZnO излучает свет как при положительном, так и при отрицательном смещении на затворе. Реализация амбиполярного режима в СИ-ОПТ на основе MEH-PPV: ZnO делает эти структуры перспективными для применения в логических схемах, элементах памяти, а также для создания на их основе полимерных инжекционных лазеров.

Список литературы

- C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall. J. Mater. Chem. 15, 3559 (2005).
- [2] W.J.E. Beek, M.M. Wienk, R.A. Janssen. J. Adv. Mater. 16, 1009 (2004).
- [3] H. Sirringhaus, N. Tesler, R.H. Friend. Science 280, 1741 (1998).
- [4] B. Comiskey, J.D. Albert, H. Yoshizawa, J. Jacobson. Nature 394, 253 (1998).
- [5] A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel, H. von Seggern. Phys. Rev. Lett. 91, 157 406 (2003).
- [6] F. Cicoira, C. Santato, M. Melucci, L. Favaretto, M. Gazzano, M. Muccini, G. Barbarella. Adv. Mater. 18, 169 (2006).
- [7] J. Reynaert, D. Cheyns, D. Janssen, R. Muller, V.I. Arkhipov, J. Genoe, G. Borghs, P. Heremans. J. Appl. Phys. 97, 114 501 (2005).
- [8] J.S. Swensen, C. Soci, A.J. Heeger. Appl. Phys. Lett. 87, 253 511 (2005).
- [9] J. Zaumseil, C.L. Donley, J.-S. Kim, R.H. Friend, H. Sirringhaus. Adv. Mater. 18, 2708 (2006).
- [10] M.A. Loi, K. Rost-Bietsch, M. Murgia, S. Karg, W. Riess, M. Muccini. Adv. Func. Mater. 16, 41 (2006).
- [11] F. Dinelli, R. Capelli, M.A. Loi, M. Murgia, M. Muccini, A. Facchetti, T.J. Marks. Adv. Mater. 18, 1416 (2006).
- [12] R. Capelli, S. Toffanin, G. Generali, H. Usta, A. Facchetti, M. Muccini. Nature Mater. 9, 496 (2010).
- [13] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov. J. Phys. D: Appl. Phys. 43, 315 104 (2010).
- [14] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, V.N. Petrov, A.N. Titkov. Organ. Electron. 12, 1285 (2011).
- [15] E.J. Meijer, D.M. De Leeuw, S. Setayesh, E. Vanveenendaal, B.H. Huisman, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen, U. Scherf, T.M. Klapwijk. Nature Mater. 2, 678 (2003).
- [16] Z.-X. Xu, V.A.L. Roy, P. Stallinga, M. Muccini, S. Toffanin, H.-F. Xiang, C.-M. Che. Appl. Phys. Lett. **90**, 223 509 (2007).
- [17] T. Sakanoue, E. Fujiwara, R. Yamada, H. Tada. Appl. Phys. Lett. 84, 3037 (2004).
- [18] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant. Adv. Mater. 14, 99 (2002).
- [19] A.N. Aleshin, E.L. Alexandrova, I.P. Shcherbakov. J. Phys. D 42, 105 108 (2009).
- [20] J.M. Lupton. Adv. Mater. 12, 1689 (2010).
- [21] S. Verlaak, D. Cheyns, M. Debucquoy, V. Arkhipov, P. Heremans. Appl. Phys. Lett. **85**, 2405 (2004).
- [22] K. Asadi, F. Gholamrezaie, E.C.P. Smits, P.W.M. Blom, B. de Boer. J. Mater. Chem. 17, 1947 (2007).
- [23] R. Wang, L.L.H. King, A.W. Sleight. J. Mater. Res. 11, 1659 (1996).
- [24] B.N. Pal, P. Trottman, J. Sun, H.E. Katz. Adv. Func. Mater. 18, 1832 (2008).

- [25] E.J. Felmeier, M. Schidleja, C. Melzer, H. von Seggern. Adv. Mater. 22, 3568 (2010).
- [26] M. Schidleja, C. Melzer, M. Roth, T. Schwalm, C. Gawrisch, M. Rehahn, H. von Seggern. Appl. Phys. Lett. 95, 113 303 (2009).