

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ТРАНСПОРТНЫХ ЦЕНТРОВ НА ЭЛЕКТРОННУЮ ПОДВИЖНОСТЬ В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ¹

© 1998 г. А. В. Ванников, А. Р. Тамеев, А. А. Козлов

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
117071 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 23.12.97 г.

Принята в печать 11.02.98 г.

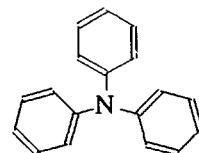
Обнаружен эффект уменьшения дрейфовой подвижности электронов и дырок в полимерных транспортных слоях при переходе транспортных молекулярных центров из неупорядоченного в ориентационно упорядоченное состояние. Исследования выполнены на пленках полистирола, допированных азотсодержащими ароматическими соединениями, осуществляющими электронный или дырочный транспорт через полимерный слой.

В последние годы электронно-транспортные полимерные слои интенсивно исследуются в связи с расширяющимся использованием в качестве основных рабочих элементов современных информационных систем. На основе этих слоев функционируют фотоприемники для копировальных аппаратов типа Хегох, лазерных принтеров, радиографических устройств [1–3], электролюминесцентные полимерные диоды для плоских гибких дисплеев [2, 4, 5], фотопреломительные пленочные материалы для обратимой записи голограмм с дифракционной эффективностью, достигающей 100% [6, 7], пленочные преобразователи световой энергии в электрическую [8] и т.п.

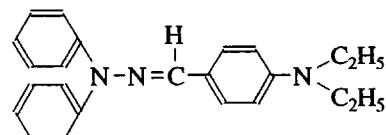
Необходимое условие работы перечисленных систем – электронный (дырочный) транспорт через полимерный слой. Это достигается введением в полимерный слой низкомолекулярных транспортных молекул или введением транспортных групп в макромолекулу. Характеристикой транспортных свойств, которые проявляются у сильных доноров или акцепторов, является подвижность носителей зарядов, обычно измеряемая методом времени пролета [1–3]. Исходные слои – аморфные, характеризуются случайной ориентацией транспортных центров. Между тем, например, в фотопреломительных материалах для проявления нелинейных оптических свойств требуется ориентация нелинейных оптических молекул, что достигается приложением сильного электрического поля при температуре, близкой к T_c . При этом происходит ориентация транспортных центров, так как они всегда обладают постоянным ди-

польным моментом. При снижении температуры до комнатной во внешнем поле происходит фиксация ориентации полярных молекул. Кроме того, необходимо отметить, что в полимерах с достаточно низкими T_c определенная ориентационная упорядоченность дипольных молекул (групп) происходит и при комнатной температуре при приложении внешнего электрического поля, что выражается в появлении нелинейных оптических свойств [9]. Вопрос о том, как изменяется подвижность носителей заряда в ориентационно упорядоченной системе по сравнению с неупорядоченной имеет чисто утилитарное значение для получения необходимых характеристик у работающих устройств и представляет несомненный интерес для установления механизма электронного транспорта в этих системах. Прямые данные такого рода в литературе отсутствуют.

В качестве объектов исследования были выбраны простые системы: ПС, допированный трифениламином (ТФА)

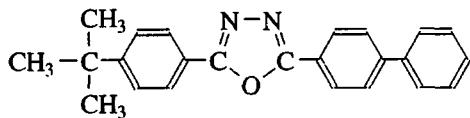


или 4-диэтиламино-бензальдегид-дифенилгидразоном (ДЭГ) (дырочный транспорт)



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-34315).

и ПС, допированный 2-(4-бифенил)-5-(4-тетрабутилфенил)-1,3,4-оксадиазолом (**ФБД**) (электронный транспорт)



Известно, что дипольный момент пирамидальной молекулы ТФА равен ~ 0.9 Д и направлен вдоль C_3 -оси [10], а дипольный момент ДЭГ ~ 3.16 Д [11]. Внешнее электрическое поле для ориентации транспортных молекул создавалось зарядами, осажденными на свободную поверхность пленок при коронном разряде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Транспорт носителей заряда исследовали методом времени пролета. Для измерений готовили образцы "сандвичевой" структуры. Для этого на поверхность кварцевой подложки, покрытой электропроводящим слоем ИТО, поливали толуольный раствор ПС с соответствующей добавкой ТФА (30 мас. %), ДЭГ (30 мас. %) или ФБД (20 мас. %) и высушивали при комнатной температуре в течение 1 суток. Полимерные пленки, изученные методом времени пролета, имели толщину 3–9 мкм. Для приготовления "сандвичевой" ячейки на полимерную пленку последовательно наносили генерационный слой селена толщиной 0.2–0.3 мкм и верхний алюминиевый электрод. Нанесение проводили на установке ВУП-4 методом термического распыления вещества в вакуме при остаточном давлении 10^{-6} – 10^{-5} мм рт. ст.

Для измерений переходных токов один электрод образца соединяли с источником постоянного напряжения, другой – с усилителем цифрового осциллографа С9-8 параллельно с нагрузочным сопротивлением R_h . Через полуупрозрачный электрод, находящийся под положительным или отрицательным потенциалом, на генерационный слой поступал импульс от N_2 -лазера (длина волны 337 нм, длительность импульса на полувысоте 10 нс), в результате происходила фотогенерация носителей заряда в генерационном слое и инжекция дырок или электронов (в зависимости от направления приложенного поля) в полимерный слой. Измерения токов выполняли в режиме малого сигнала: $q \leq 0.05CU$, где q – суммарный инжектированный заряд, C – емкость измерительной цепи, U – приложенное напряжение. При этом выдерживали условие $R_hC \ll t_T$ (t_T – время пролета носителей заряда). Дрейфовую подвижность носителей заряда μ рассчитывали по формуле

$$\mu = d/(Ft_T), \quad (1)$$

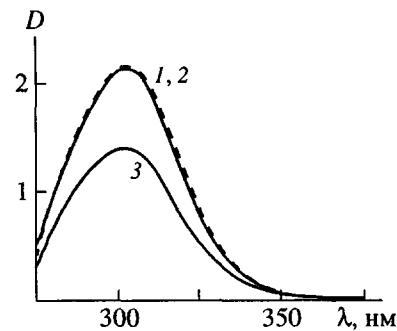


Рис. 1. Спектры оптического поглощения слоев ПС + ТФА: 1 – исходный образец, 2 – прогретый, 3 – модифицированный в поле коронного разряда.

где F – напряженность приложенного электрического поля, d – толщина пленки.

Для ориентации диполей полярных транспортных центров в направлении, перпендикулярном поверхности пленки, образец прогревали 90–120 с в терmostатированной ячейке при температуре 71–76°C, близкой к T_c ПС. При этом в течение 15–40 с участок нагретого образца выдерживали в поле коронного разряда. Наконец, образец охлаждали до комнатной температуры, выдерживая в поле коронного разряда ~2 мин для того, чтобы зафиксировать ориентацию молекул. Коронный разряд создавали между заземленной проводящей подложкой и коронирующим электродом в виде стальной иглы. Согласно измерениям электростатического потенциала на поверхности образца, напряженность электрического поля в пленке была не менее 10^6 В/см. После модификации полимерной системы образец готовили для исследования методом времени пролета, нанося генерационный слой и второй электрод.

Спектры поглощения полимерных систем регистрировали на пленках толщиной ~1 мкм спектрофотометром "Beckman DU-7". Толщину слоев определяли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 и профилографа-профилометра (модель 250). Электрическую емкость полимерных образцов без генерационного слоя определяли цифровым измерителем Е7-8 на частоте 1 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры оптического поглощения транспортных слоев ПС + ТФА исходного образца (кривая 1), образца, прогретого в течение 2 мин при температуре, близкой к T_c (кривая 2), и модифицированного путем прогревания в тех же условиях и воздействии коронного разряда в течение 15 с (кривая 3). Все три полосы имеют максимум при одной длине волны $\lambda_{\max} = 303$ нм и связаны с поглощением ТФА, так как ПС

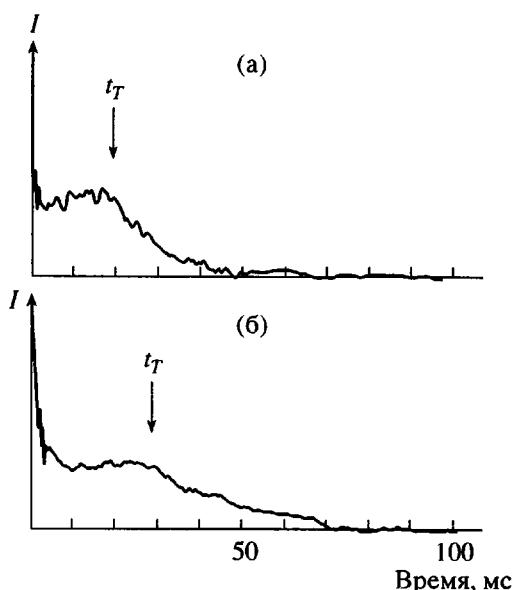


Рис. 2. Импульс переходного тока в ПС + ДЭГ: а – исходный образец, б – модифицированный. Пояснения в тексте.

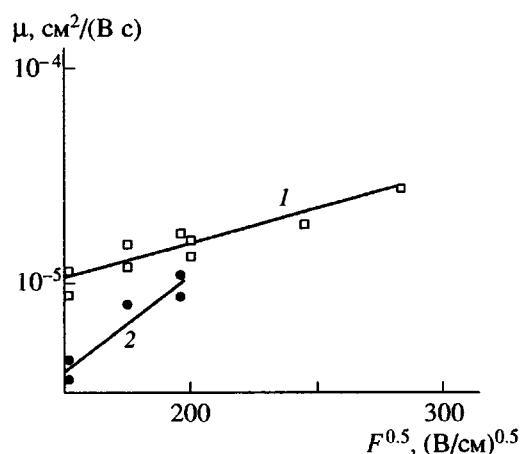


Рис. 3. Полевая зависимость подвижности в ПС + ДЭГ: 1 – исходный образец, 2 – модифицированный.

поглощает в более коротковолновой области спектра. Как видно, модифицирование во внешнем электрическом поле приводит к снижению поглощения, что однозначно связано с ориентацией транспортных молекул по направлению электрического поля и является количественной мерой степени такой ориентации. Характеризующий степень ориентации дипольных молекул в полимерном слое параметр Φ связан с поглощением в максимуме полосы исходной пленки с беспорядочной ориентацией диполей A_0 и поглощением пленки с полностью ориентированными диполями A_\perp простым соотношением $\Phi = 1 - (A_\perp/A_0)$ при ус-

ловии, что дипольный момент оптического перехода параллелен дипольному моменту молекулы в основном состоянии, и свет поляризован перпендикулярно направлению внешнего электрического поля.

Полученное значение степени ориентации $\Phi \approx 0.35$ является типичным для полимерных матриц, допированных дипольными нелинейными оптическими молекулами и поляризованных в сильном электрическом поле [12], и характеризует оптимальную ориентацию дипольных молекул под противоположно направленными действиями электрического поля и вращательного броуновского движения при T_c . Совпадение спектров поглощения исходных пленок и прогретых в отсутствие электрического поля (рис. 1) свидетельствует о том, что прогревание не вызывает никаких химических и структурных изменений в пленках и при этом не происходит улетучивания транспортных молекул из полимерной пленки.

Сравнение спектров поглощения растворенных в толуоле исходной и модифицированной пленок ПС + ТФА одинаковой массы показало, что количество транспортных молекул в пленке после модификации в коронном разряде остается неизменным.

Модификация во внешнем поле пленок ПС + ДЭГ и ПС + ФБД также способствует уменьшению их оптической плотности в полосе поглощения ДЭГ и ФБД.

На рис. 2 показаны импульсы переходного тока, связанные с дрейфом пакета дырок, генерированного лазерным импульсом, через пленку ПС + ДЭГ. Стрелкой обозначен момент времени, соответствующий приходу дырок к противоположному электроду, после которого ток начинает падать до нуля. Как следует из рисунка, ориентация транспортных молекул приводит к увеличению времени пролета и, следовательно, согласно формуле (1), к уменьшению подвижности дырок. Аналогичная картина наблюдается в пленках полимерных систем ПС + ТФА и ПС + ФБД, которые обеспечивают транспорт дырок и электронов соответственно.

Полевая зависимость дрейфовой подвижности дырок в пленках ПС + ДЭГ (рис. 3) и ПС + ТФА (рис. 4), а электронов в пленках ПС + ФБД (рис. 5) представлена в координатах $\lg \mu - F^{0.5}$, поскольку в исходных и модифицированных пленках эта зависимость следует уравнению Пула–Френкеля

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_a - \beta F^{0.5}}{kT}\right), \quad (2)$$

где μ_0 – подвижность в отсутствие ловушек, E_a – энергия активации в нулевом поле, k – постоянная Больцмана, T – температура, β – коэффициент, не

зависящий от поля. Для модифицированных пленок ПС + ТФА полевая зависимость (2) наблюдается лишь при $F > 10^5$ В/см. При этом наклон прямых в координатах уравнения (2) возрастает при модификации пленок полимерных систем с дырочной подвижностью (рис. 3 и 4). Уменьшение подвижности для электронного транспорта в пленках ПС + ФБД менее выражено, при этом наклон прямых остается неизменным (рис. 5). При диэлектрических измерениях было обнаружено увеличение емкости образцов в 1.15–1.20 раза в модифицированных пленках по сравнению с исходными, что можно было бы приписать уменьшению толщины пленок после термообработки в электрическом поле. Однако независимые измерения на профилометре показали, что в пределах точности измерений (10%) толщина пленок не меняется. Поэтому изменение емкости связано с возрастанием диэлектрической проницаемости пленок в направлении ориентации дипольных транспортных молекул, концентрация которых в пленках достаточно велика.

Полученные результаты по полевой зависимости дрейфовой подвижности находят объяснение в рамках модели коррелированных дипольных транспортных центров, разрабатываемой для систем такого типа [2, 13, 14]. На основе этой модели в работе [15] методом Монте-Карло исследованы закономерности транспорта носителей заряда в полностью неупорядоченных и упорядоченных системах. Выбирая для органической молекулы волновую функцию $\Psi \propto (\mathbf{pr})\exp(-\alpha r)$, соответствующую орбитали p -типа, матричный элемент перехода, учитывающий направление диполей двух транспортных центров, может быть получен в виде

$$\begin{aligned} P_{i \rightarrow j} \propto & [(\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j) f_1(\alpha r_{ij}) + \\ & + \alpha^2 (\mathbf{p}_i \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{p}_j \mathbf{r}_{ij}) f_2(\alpha r_{ij})]^2 \exp(-2\alpha r_{ij}), \quad (3) \\ \mathbf{r}_{ij} = & \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \end{aligned}$$

Здесь \mathbf{p} – дипольный момент, \mathbf{r} – пространственная координата, α – параметр затухания волновой функции, при этом в рассматриваемых системах $\alpha r_{ij} \gg 1$.

Зависимость $P_{i \rightarrow j}$ от энергии транспортного центра дается условием Миллера–Абрахамса (как обычно для прыжкового транспорта)

$$P_{i \rightarrow j} \propto \begin{cases} \exp(-(E_j - E_i)/k_B T), & E_j - E_i > 0 \\ 1, & E_j - E_i < 0, \end{cases} \quad (4)$$

в котором индуцированный полем вклад $-e\mathbf{Fr}$ включен в энергию.

Были рассмотрены модели с различным видом локального упорядочения дипольных молекул в полимерной матрице. В общем виде локальная

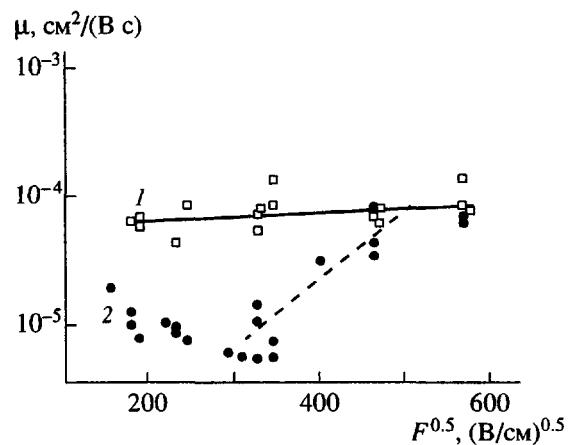


Рис. 4. Полевая зависимость подвижности в ПС + ТФА: 1 – исходный образец, 2 – модифицированный.

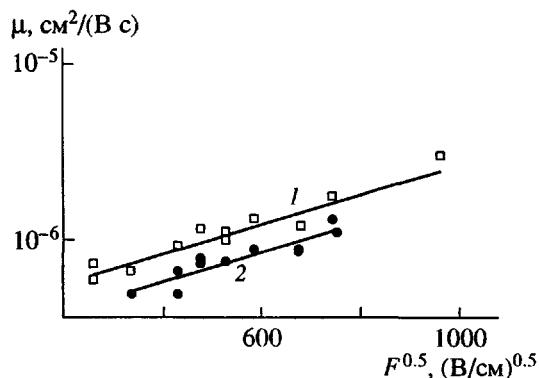


Рис. 5. Полевая зависимость подвижности в ПС + ФБД: 1 – исходный образец, 2 – модифицированный.

корреляция дипольных центров влияет на подвижность носителей заряда двумя путями: скорость прыжков между транспортными центрами зависит от их взаимной ориентации и локальная ориентация определяет характер распределения электростатического потенциала на отдельных транспортных центрах. При этом надо иметь в виду, что потенциал транспортного центра ϕ_i зависит от величины и направления всех дипольных единиц в системе и определяет энергию транспортного центра в условии (4) для вероятности перескока с одного центра на другой в соответствии с выражением: $E_i = e\phi_i$. Моделирование методом Монте-Карло распределения потенциала по узлам и транспорта зарядов [15] привело к самым общим выводам: при переходе от ориентационно неупорядоченной системы к упорядоченной сохраняется фундаментальная зависимость подвижности от напряженности поля, задаваемая уравнением (2), но для различных конкретных видов

корреляции ее наклон может изменяться, и она может смещаться в область больших полей; при этом абсолютные значения подвижности уменьшаются. Как видно, эти выводы хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

Таким образом, впервые показано, что подвижность электронов и дырок в полимерных транспортных пленках зависит от ориентации транспортных центров. При этом подвижность уменьшается в направлении ориентации дипольных моментов транспортных молекул. Можно ожидать, что в перпендикулярном направлении электронная и дырочная подвижности изученных систем должны возрастать по сравнению с неупорядоченным расположением транспортных центров в полимерных пленках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borsenberger P.M., Weiss D.S. // Organic Photoreceptors for Imaging Systems. New York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker, 1993.
2. Ванников А.В., Гришина А.Д., Новиков С.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 107.
3. Pai D.M. // Rev. Mod. Physics. 1993. V. 65. № 1. P. 163.
4. Yang Y. // Mater. Res. Soc. Bull. 1997. V. 22. № 6. P. 31.
5. Salaneck W.R., Bredas J.L. // Mater. Res. Soc. Bull. 1997. V. 22. № 6. P. 46.
6. Moerner W.E., Silence S.M. // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 1. P. 127.
7. Yu L.P., Chan W.K., Peng Z.G., Gharavi A. // Acc. Chem. Res. 1996. V. 29. № 1. P. 13.
8. Тамеев А.Р., Хайлова Е.Б., Ванников А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 1. С. 127.
9. Ванников А.В., Klason C., Мальцев Е.И., Rychwalski R.W., Саельев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1038.
10. Young R.H., Fitzgerald J.J. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 12. P. 4230.
11. Borsenberger P.M., Magin E.H., Shi J. // Physica B. 1996. V. 217. № 2. P. 212.
12. Goodson T., Wang C.H. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 33. P. 13920.
13. Novikov S.V., Vannikov A.V. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 40. P. 14573.
14. Novikov S.V., Vannikov A.V. // SPIE Proc. of Int. Symp. on Xerographic Photoreceptors and Organic Photorefractive Materials. Denver, USA, 1996. V. 2850. P. 130.
15. Novikov S.V., Vannikov A.V. // SPIE Proc. of Int. Symp. on Xerographic Photoreceptors and Organic Photorefractive Materials. San Diego, USA, 1997. V. 3144. P. 100.

Effect of the Orientation Ordering of Transport Centers on the Electronic Mobility in Polymer Films

A. V. Vannikov, A. R. Tameev, and A. A. Kozlov

Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 117071 Russia

Abstract—A decrease in the drift mobility of holes and electrons upon the transition of molecular transport centers from disordered to orientation-ordered state was established for polymeric transporting layers. The study was performed for polystyrene films doped by nitrogen-containing aromatic compounds providing electron or hole transport through the polymer layer.