

УДК 771.534.2 : 771.534.13

## Органические полимерные светоизлучающие устройства

**А. В. Ванников**

*АНАТОЛИЙ ВЕНИАМИНОВИЧ ВАННИКОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией, заместитель директора Института электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Область научных интересов: фотохимия и радиационная химия полимерных систем, несеребряные фотографические слои, нелинейные оптические свойства полимерных систем, электрофизика органических материалов, полифункциональные полимеры.*

*117071 Москва, Ленинский просп., д. 31, стр. 5, тел. (095)952-31-22, E-mail van@elchem.ac.ru*

С точки зрения использования в микроэлектронике и фотонике органические материалы долгое время рассматривались как неэффективные, недостаточно чистые и нестабильные в качестве активно работающих элементов, и основное внимание уделялось неорганическим материалам. В последние 15 лет интенсивные исследования орга-

нических полимерных фотопроводящих и электрондырочных транспортных сред привели к разработке и широкому промышленному использованию новых эффективных светочувствительных материалов в информационных технологиях, и в настоящее время более 90% фоторецепторов в копировальных аппаратах и машинах и в ла-

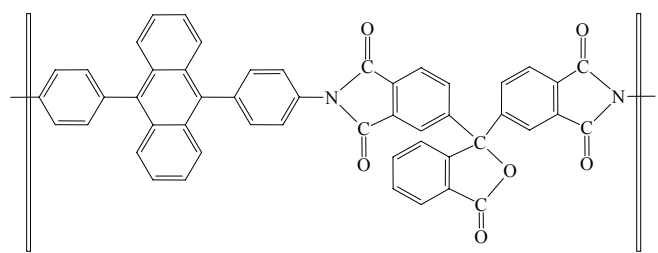
зерных принтерах изготавливаются из органических полимеров [1]. Органические материалы обоснованно рассматриваются как безусловно перспективные для микроэлектроники и фотоники.

Стабильно большой интерес вызывают органические электролюминесцентные устройства (ОЭЛУ) двух типов: низкомолекулярные и на основе полимеров с сопряженными двойными связями в основной цепи. Электронные процессы, происходящие в работающих ОЭЛУ, включают инжекцию электронов и дырок из электродов, транспорт в слое и рекомбинацию с образованием экситона, распадающегося с высвечиванием фотона. Низкомолекулярные ОЭЛУ обычно получают методом вакуумного термического распыления, а для изготовления полимерных ОЭЛУ применяют простой метод полива из раствора на центрифуге.

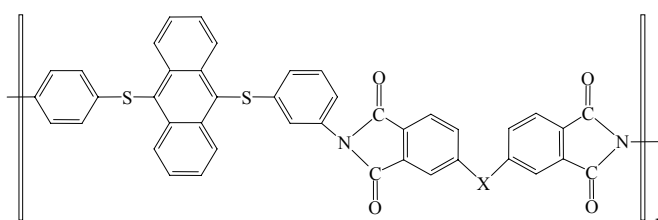
В качестве основы низкомолекулярных ОЭЛУ наиболее широко используют трис(8-гидроксихинолят) алюминия ( $Alq_3$ ) [2], а для полимерных ОЭЛУ — полифениленвинилен [3] или его производное поли[2-метокси-5-(2'-этил-гексилоркси)-1,4-фениленвинилен]. Гибкие полимерные ОЭЛУ на пластиковой подложке имеют несомненное преимущество перед низкомолекулярными: они более прочные, компактные, легкие и, что немаловажно, более дешевые. Использование пластиковых подложек для полимерных ОЭЛУ позволит реализовать принципиально новые виды изделий: гибкие и рельефные дисплеи, полностью полимерную электронику, средства защиты товаров от фальсификации. Вместе с тем полимерные светоизлучающие материалы имеют существенные недостатки. Так, сопряженные полимеры, в частности полифениленвинилен, будучи реакционноспособными системами, теряют свои полезные свойства при контакте с парами воды и кислородом особенно в условиях прохождения электрического тока. Кроме того, они фотохимически нестабильны. Эффективность электролюминесценции часто ограничена из-за отсутствия достаточно сбалансированного биполярного электрон-дырочного транспорта. Это особенно относится к однослойным ОЭЛУ, в которых электрон-дырочная рекомбинация происходит вблизи одного из электродов (в большинстве случаев у катода), что приводит к тушению возбужденных состояний на металлической поверхности [4]. Предпринимаются усилия синтезировать новые электролюминесцирующие полимеры с близкими подвижностями электронов и дырок, что имеет решающее значение для работы ОЭЛУ. В рамках этой проблемы первоочередной задачей является поиск полимеров, не содержащих цепи сопряженных связей, но с электролюминесценцией не хуже, чем у сопряженных полимеров, и со сбалансированным электрон-дырочным транспортом, стабильных к внешним воздействиям. С этой точки зрения особый практический интерес представляют некоторые ароматические полиимиды с биполярным транспортом и эффективной электролюминесценцией.

Из этого класса полимеров в качестве транспортных и излучающих свет материалов для однослойных ОЭЛУ нами были изучены антраценсодержащие полиимиды (АПИ) [5, 6]. Эффективный биполярный транспорт и удачное относительное положение электронных уровней в этих структурах обеспечивают яркую электролюминесценцию в ОЭЛУ на их основе. Кроме того, эти полиимиды термостабильны, устойчивы к окислению и формируют отличные пленки из растворов.

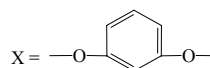
Среди исследованных полимеров этого класса лучшие электролюминесцирующие характеристики показал поли-



АПИ 1



АПИ 2



имид строения АПИ1. На его основе получены однослойные ОЭЛУ с яркостью  $600 \text{ кд/м}^2$  при напряжении 15 В, состоящие из излучающего слоя АПИ1, заключенного между прозрачным проводящим слоем из оксидов индия и олова (ITO) — анодом и напыленным катодом из  $Mg:Ag$ . Максимум электролюминесценции этих устройств наблюдается при 565 нм. Полимерные пленки толщиной 100—600 нм можно сформировать на центрифуге методом полива раствором АПИ в хлороформе на поверхность ITO/стекло на воздухе. С использованием время-пролетного метода было определено, что подвижности электронов и дырок в АПИ1 практически одинаковы:  $\mu_e \approx \mu_h = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  в электрическом поле  $F = 3 \cdot 10^5 \text{ В/см}$  при 291 К. Это на порядок выше, чем для некоторых других ароматических полиимидов, не растворимых в органических растворителях, включая ароматические полиимиды с высокой степенью кристалличности.

АПИ являются аморфными полупроводниковыми материалами. Температурная и полевая зависимость подвижности для них, как и для большинства полимеров с электронным транспортом (кроме полимеров с металлической проводимостью) [7—11], хорошо согласуется с эмпирическим уравнением Гилла (рис. 1):

$$\mu_h = \mu_0 \exp[-E_a/k)(1/T^n - 1/T_0^n)] \exp(-2R/\beta)$$

$$E_a = \Delta - \gamma F^{0,5} \quad (1)$$

где  $E_a$  — энергия активации подвижности;  $R$  — среднее расстояние между соседними транспортными центрами;  $\beta$  — постоянная спада волновой функции транспортного центра;  $\Delta$  — энергия активации в нулевом поле;  $\mu_0$  и  $\gamma$  — константы;  $2 \geq n \geq 1$ .

Для проводящих полимерных материалов типичным является дырочный транспорт и обнаружение транспорта электронов в АПИ1 вызывает естественный интерес. По-

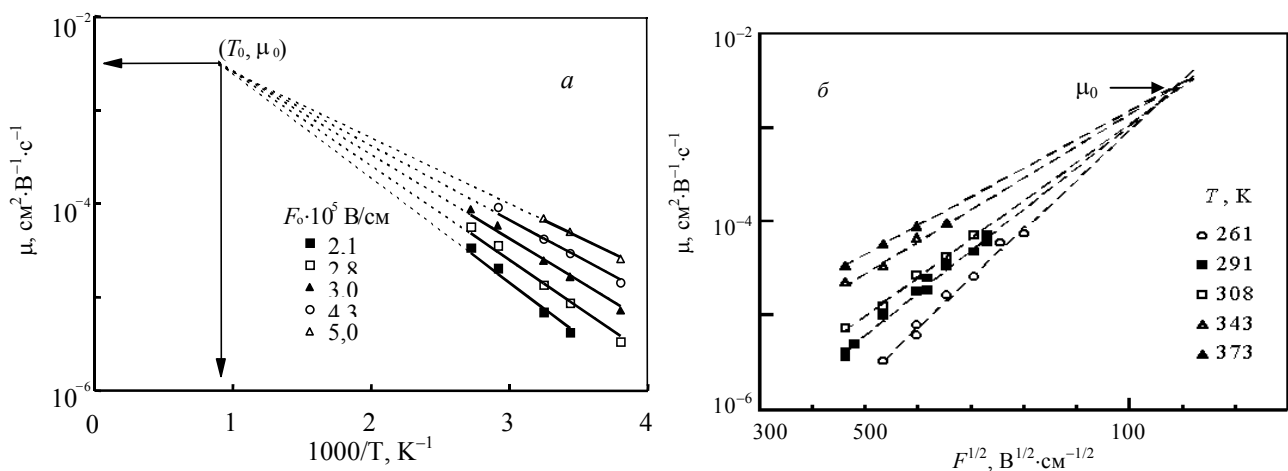


Рис. 1. Зависимость подвижности носителей заряда в пленках АПИ1 от температуры (а) и от величины электрического поля (б)

видимому, возникновение транспорта электронов в данной структуре связано с наличием одного фталидного и двух фталимидных фрагментов, имеющих почти одинаковые величины электронного сродства и функционирующих независимо в качестве транспортных электронных центров благодаря тому, что атом углерода в тетрагональном окружении может рассматриваться как «изолятор». Дифенилантраценовые группы, очевидно, являются дырочными транспортными центрами. В случае изготовления бислойных ОЭЛУ ИТО/АПИ1/Alq<sub>3</sub>/Mg:Ag второй монополярный слой Alq<sub>3</sub> вводится между полимерным излучающим слоем и соответствующим электродом. Такая структура улучшает баланс между электронным и дырочным инжекционными токами, стимулирует электрон-дырочную рекомбинацию и удерживает генерированные экситоны в светоизлучающей зоне. Яркость ОЭЛУ на основе АПИ1 значительно возрастает в присутствии второго электролюминесцирующего слоя — электрон-проводящего Alq<sub>3</sub>, так как заряды полностью рекомбинируют непосредственно у границы раздела АПИ1/Alq<sub>3</sub>.

На рис. 2 приведен спектр электролюминесценции ОЭЛУ на основе серосодержащего полимера АПИ2. Как видно, спектр излучения очень широкий (как и для других хорошо известных полимерных ОЭЛУ) за счет боковых вибронных полос и сильного неомогенного уширения переходов. В полноцветных дисплеях индивидуальные пиксели должны воспроизводить максимально насыщенные красный, зеленый или синий цвета, и чем уже полосы излучений, тем больше цветов может быть воспроизведено. Проблема очень широких спектральных линий может быть решена путем использования в ОЭЛУ микрополостей типа резонансных структур Фабри—Перо [12]. Реальные трудности, которые не преодолеваются этим сложным способом, связаны с сильной зависимостью излучения от угла направления излучающего света относительно поверхности пленки ОЭЛУ, с недостаточной однородностью полимерных пленок, вследствие чего не обеспечиваются воспроизводимые цветовые элементы, и с невозможностью получения максимально насыщенных чистых красного, зеленого, синего цветов.

В нашей работе предложен путь решения этой проблемы. Было обнаружено, что цианиновые красители, внесенные в полимерную матрицу с электрон-дырочным

транспортом, в частности в антраценосодержащий полиимид, в определенных условиях образуют ассоциаты — так называемые *J*-агрегаты [13]. Как пример укажем широко использованный в нашей работе цианиновый краситель (обозначенный как ЦК1):

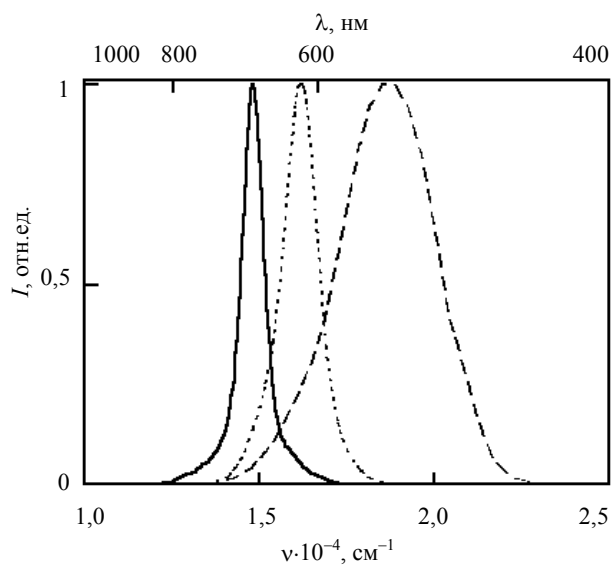
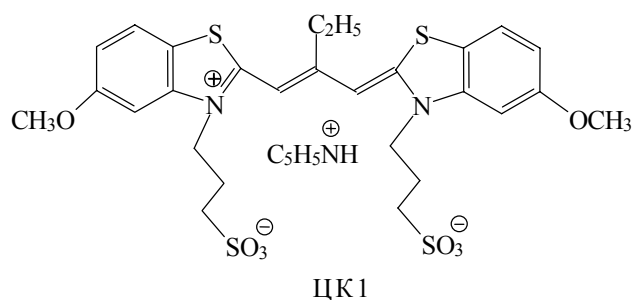


Рис. 2. Спектры электролюминесценции ОЭЛУ на основе АПИ2 (штрих) и на основе АПИ2, допированного цианиновым красителем (точки) и *J*-агрегатами (сплошная линия).

$I$  — интенсивность электролюминесценции

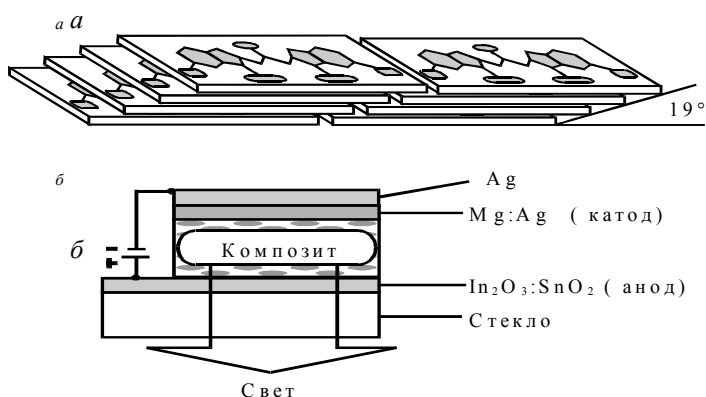


Рис. 3. Структура *J*-агрегата (а) и схема электролюминесцентной ячейки на основе АПИ2/цианиновый краситель (б)

*J*-агрегаты могут рассматриваться как органические нанокристаллы с хорошими нелинейными оптическими коэффициентами, по молекулярному составу занимающие промежуточное положение между упорядоченными кристаллическими структурами и отдельными молекулами (рис. 3а). Цианиновые нанокристаллические частицы характеризуются интенсивными узкими полосами поглощения и фотолюминесценции, расположение полос в видимой области спектра зависит от химического строения красителя.

Представляло интерес выявить положительные эффекты влияния *J*-агрегатов на электролюминесценцию органических полимеров. Исследовано тринадцать цианиновых красителей, относящихся к классу кислотно-основных красителей, которые имеют полосы поглощения в диапазоне 550—800 нм. В качестве матрицы были использованы антраценсодержащие полиимиды, включающие атомы серы в основной цепи, например АПИ2, который является эффективным электронным и дырочным проводником [14—18]. Были изготовлены ОЭЛУ сэндвичевого типа, которые представляют собой слои АПИ2, допированные светоизлучающими цианиновыми красителями, между прозрачным анодом из оксидов  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Mg}:\text{Ag}$  электродами (рис. 3б). Полимерные пленки толщиной 100—300 нм формировали на поверхности ИТО/стекло методом полива на центрифуге из раствора АПИ2 и цианинового красителя (15% масс.) в хлороформе в стандартных условиях. Electrodes  $\text{Mg}:\text{Ag}$  наносили методом вакуумного распыления при давлении ниже  $5 \cdot 10^{-6}$  мм.рт.ст.

Спектральные измерения электролюминесценции ОЭЛУ на основе композитов полимер/цианиновый краситель (при комнатной температуре на воздухе) однозначно указывают, что существует связь между генерацией электролюминесценции, величинами редокс-потенциалов и шириной запрещенной зоны полимерного полупроводника (последняя определялась как разность энергий нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) и верхней заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) полимерной матрицы). Работа выхода электрона из  $\text{Mg}$  составляет 3,7 эВ, электронное сродство АПИ2 равно 2,6 эВ, следовательно, существует барьер (1,1 эВ) для инжекции электронов из катода в полимер, который значительно выше, чем барьер для инжекции дырок из анода (0,7 эВ). Полученные результаты позволяют заключить, что энергия полосы

люминесценции ( $\Delta E$ ) определяется величинами редокс-потенциалов допирующего вещества  $\phi_{1/2}^{\text{red}}$  и  $\phi_{1/2}^{\text{ox}}$ . Так, например, редокс-потенциалы 3,3'-ди-( $\gamma$ -сульфопропил)-этил-5,5'-диметокситиакарбо-цианинпиридиния (ЦК1) составляют

$$\phi_{1/2}^{\text{red}} = -1,32 \text{ В } (E^{\text{red}} = 3,32 \text{ эВ})$$

$$\text{и } \phi_{1/2}^{\text{ox}} = 0,68 \text{ В } (E^{\text{ox}} = 5,32 \text{ эВ})$$

(измерения в этаноле относительно стандартного насыщенного каломельного электрода (н.к.э.) [19], потенциал н.к.э. дается как

$\phi_{\text{н.к.э.}} = \phi_{\text{в.э.}} + 0,24 \text{ эВ}$ , где  $\phi_{\text{в.э.}} = 4,4 \text{ эВ}$  — потенциал водородного электрода). Отсюда,

$\Delta E = E^{\text{ox}} - E^{\text{red}} = 2 \text{ эВ}$  и для максимума полосы электролюминесценции должно выполняться соотношение  $\lambda_{\text{max}} \approx 612 \text{ нм}$ . Экспериментальное значение 617 нм (см. рис. 2) находится в хорошем согласии с этой оценкой [16]. Полосы электролюминесценции, принадлежащие ЦК1 и полимерной матрице, наблюдались одновременно при низкой концентрации красителя в слое. При увеличении концентрации красителя интенсивность его люминесценции становилась доминирующей, и в присутствии 15%(масс.) ЦК1 излучение от АПИ2 вообще не наблюдалось, так как вся энергия возбуждения поглощалась молекулами красителя. Как видно из спектров на рис. 2, полоса электролюминесценции красителя ЦК1, допированного в АПИ2, значительно более узкая, чем полоса чистого полимера.

Образование нанокристаллических *J*-агрегатов ЦК1 в полимерных матрицах значительно повышает интенсивность люминесценции ОЭЛУ и тем самым существенно улучшает характеристики ОЭЛУ на основе композитов полимер/наночастицы по сравнению с изолированными компонентами. Наночастицы, введенные в полимерную матрицу, модифицируя строение электроактивных светоизлучающих слоев, увеличивают инжекционные токи. Отметим, что практически все наночастицы, традиционно используемые до настоящего времени в полимерных системах в качестве допирующих добавок, относятся к неорганическим диэлектрикам или полупроводникам ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdSe}$ ) [20—22]. В отличие от этих материалов, *J*-агрегаты являются органическими наночастицами. Благодаря меньшему размеру, которые во много раз меньше длины волн видимого света, они не вызывают заметного светорассеяния в композитных слоях. Эти полимерные материалы совмещают оптические характеристики органических кристаллов с электронными свойствами полупроводниковых полимеров. Были изготовлены ОЭЛУ на основе АПИ2/*J*-агрегаты из ЦК1 (*J*-агрегаты) получались из растворов АПИ2 и ЦК1 в хлороформе путем многократных циклов нагрев (60 °С)—охлаждение. ОЭЛУ готовили по методике, как указано выше для ОЭЛУ АПИ2/ЦК1. У этих образцов наблюдается интенсивная электролюминесценция яркостью 100 кд/м<sup>2</sup>. Размер *J*-агрегатов не контролировался, но был меньше 50 нм.

При возбуждении образцов АПИ2/*J*-агрегаты светом длиной волны  $\lambda = 610 \text{ нм}$ , т.е. в области поглощения *J*-агрегатов, излучается узкая интенсивная полоса фотолюминесценции с  $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ нм}$ , обусловленная нанокристаллической фазой. Спектр электролюминесценции слоя АПИ2/*J*-агрегаты имеет интенсивную узкую полосу с  $\lambda_{\text{max}}$

при 675 нм (см. рис. 2). Из рис. 2 следует также, что ширина полосы электролюминесценции на полувывоте сильно сужается, принимая значения  $3,25 \cdot 10^3$ ,  $1,20 \cdot 10^3$ ,  $0,70 \cdot 10^3$  см<sup>-1</sup> для АПИ2, АПИ2/ЦК1, АПИ2/*J*-агрегаты, соответственно.

Объяснение электролюминесценции слоев АПИ/*J*-агрегаты затрудняется из-за ограниченной информации по редокс-потенциалам этих наночастиц в полимерной матрице. Единственная доступная информация относится к фотоиндуцированному окислению смеси, состоящей из молекул тиакарбоцианинового красителя и их *J*-агрегатов, адсорбированных на поверхности полупроводника [23]. В [23] показано, что *J*-агрегаты действуют как компонент, который восстанавливает фотоокисленные молекулы красителя в смеси, т.е.  $\phi^{ox}_{1/2}$  *J*-агрегатов должен быть выше, чем  $\phi^{ox}_{1/2}$  цианиновых красителей. При этом было отмечено, что их окислительные потенциалы разнятся не сильно. Таким образом, можно полагать, что относительные положения редокс-уровней цианиновых красителей и *J*-агрегатов в полимерной матрице близки между собой. Энергетический зазор  $\Delta E$  между ВЗМО и НСМО может быть оценен по низкоэнергетическому спаду полосы поглощения *J*-агрегатов в АПИ2. Оказалось, что  $\Delta E$ (*J*-агрегаты)  $\approx$  1,49 эВ. Отсюда, энергия  $E^{red}$  для *J*-агрегатов локализована несколько ниже, чем у изолированных молекул ( $E^{red}$ (ЦК1) = 3,3 эВ). Из рассмотрения энергетических диаграмм следует, что  $\Delta E$ (АПИ2) >  $\Delta E$ (ЦК1) >  $\Delta E$ (*J*-агрегаты). В том же порядке увеличиваются их  $\phi^{ox}_{1/2}$ , восстановительные потенциалы имеют обратный порядок. Можно сделать вывод, что *J*-агрегаты поглощают всю энергию возбуждения в композите.

Получены кинетические характеристики люминесценции (рис. 4) при использовании прямоугольных импульсов напряжения длительностью 100 мкс. В случае немодифицированного слоя АПИ2 ( $d = 100$  нм) время задержки сигнала  $t_0 \approx 7$  мкс (кривая 1) ( $t_0$  — время пролета носителей заряда через полимерный слой). Транспортные свойства резко изменяются в присутствии *J*-агрегатов — в пленке АПИ2/*J*-агрегаты, даже толщиной 200 нм, (кривая 2) задержки сигнала не наблюдается. Согласно измерениям с использованием время-пролетного метода подвижность носителей заряда более чем на порядок превышает подвижность в случае слоев чистого полимера и полимера, допированного цианиновым красителем.

При использовании других цианиновых красителей также были получены очень узкие полосы электролюминесценции: для 3,3'-ди(γ-сульфопропил)-9-этил-5,5'-дифенилоксакарбоцианинпиридиния в зеленой области ( $\lambda_{max} = 573$  нм), для 3,3'-ди(γ-сульфопропил)-4,5,4',5'-дибензо-12-метил-11,13-(β,β-диметилтриметилен)тиадикарбоцианинбетаинтриэтиламония в ИК области ( $\lambda_{max} = 780$  нм). Для зеленого ОЭЛУ при яркости 100 кд/м<sup>2</sup>, токе 10 мА/см<sup>2</sup> и рабочем напряжении 7 В квантовая эффективность по излучаемому из ОЭЛУ свету и эффективность излучения по мощности составили  $\sim 0,3\%$  (1 кд/А) и  $\sim 0,45$  лм/Вт, соответственно.

Таким образом, обнаружена эффективная электролюминесценция в новом классе электроактивных органических полимерных композитов на основе *J*-агрегатов цианиновых красителей. Системы позволяют воспроизводить максимально насыщенные чистые цвета, спектральное положение излучаемого света может изме-

няться в видимом и ближнем ИК диапазонах в зависимости от строения цианинового красителя. При этом нанокристаллическая фаза существенно улучшает электронно-транспортные характеристики композитных слоев.

Нами были исследованы также полимерные системы, включающие наночастицы неорганического полупроводника — пленки полианилина, дипированные наночастицами CdS. Интенсивная электролюминесценция в такой системе наблюдается во всем видимом диапазоне спектра при подаче импульсов электрического напряжения с амплитудой 20 В и длительностью 20 мкс. В отличие от полимерных композитов АПИ с *J*-агрегатами, в полианилине, содержащем неорганические наночастицы, световой сигнал сильно уменьшается после нескольких коротких импульсов напряжения с интервалом в 10 с. Чтобы вернуться к прежним значениям сигнала, необходимо подавать импульс напряжения примерно той же амплитуды и длительности, но обратной полярности. Следует отметить, что большие флуктуации тока при электролюминесценции не сказываются заметным образом на кинетике сложных по своей природе рекомбинационных процессов, приводящих к излучению. Учитывая большую поверхность раздела на границе полианилин/CdS, можно предположить, что флуктуации обусловлены процессами заряда/разряда соответствующих емкостей на границе раздела фаз. По-видимому, «шумовой» характер тока связан как с гетерогенностью полимерной структуры в целом (дисперсия наночастиц CdS в полимерной матрице), так и с гетерогенностью самой матрицы. В рамках исследования электронной структуры полианилина были проанализированы спектры электронного поглощения пленок этого полимера с использованием метода Аленцева—Фока в диапазоне 300—900 нм. При этом были выделены как ранее известные полосы, отвечающие π-π\* переходам в бензольных кольцах (300—320 нм), катион-радикалам (~435 нм), локализованным поляронам (~755 нм), хиноидным структурам (~655 нм), так и некоторые новые полосы поглощения [24, 25]. На основании ранее полученных спектроскопических данных для полианилина вновь обнаруженные полосы поглощения были отнесены к различным видам межмолекулярных взаимодействий: донорно-акцепторному взаимодействию хиноидных фрагментов с противоионами (полоса при 570 нм); электронному обмену между высокопроводящими областями пленки (полоса около 900 нм).

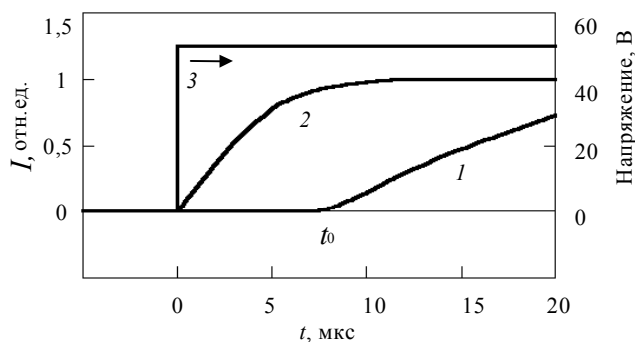


Рис. 4. Кинетические кривые электролюминесценции в АПИ2 (1) и АПИ2/*J*-агрегаты (2).

3 — импульс напряжения

При исследовании свойств пленок полианилина (метод синтеза — вакуумное термическое осаждение) было обнаружено, что хромофоры, различающиеся по степени окисления, распределены нерегулярно вдоль полимерной цепи [26]. Интенсивное донорно-акцепторное взаимодействие между окисленными и восстановленными сегментами полианилина может приводить к полному переносу заряда, за которым следует образование катион-радикалов, поляронных и биполяронных состояний, делокализованных по полимерной цепи. Эти явления, несомненно, сильно влияют на электронную структуру полианилина и свойства (электрические, оптические и магнитные), определяемые этой структурой [26].

Взаимодействие иминных и аминных сегментов, по-видимому, приводит к образованию поляронов и биполяронов, делокализованных в наноразмерных «металлических островках», распределенных в непроводящей среде. Электронная структура этих островков зависит от природы взаимодействующих фрагментов, их числа, геометрических факторов и др. Было показано, что формирование гетерогенной структуры происходит не только на молекулярном и наноразмерном, но и на микроскопическом и макроскопическом уровнях [27—32]. Наблюдалось образование нитевидной гетерогенной структуры на поверхности вакуумно-напыленных пленок полианилина в 3,3 М азотной кислоте [29]. Зеленый цвет нитевидных элементов отвечает полуокисленной соли эмеральдина (содержит одинаковое количество имино- и аминокислотных атомов в полимерной цепи) [33], являющейся наиболее высокопроводящей формой полианилина. Полученные выводы относительно многоуровневой гетерогенности структуры пленок полианилина могут быть распространены на другие проводящие полимеры благодаря очевидной аналогии процессов окисления для этих полимеров.

Было изучено влияние структуры на электрофизические свойства пленок полианилина. Измерение релаксации фототока в пленках эмеральдинового основания, полученных из разных растворителей и различающихся своей морфологией, показало, что постоянная спада фототока в этих пленках с фибриллярной структурой на четыре порядка меньше, чем в аморфных пленках, не имеющих фибриллярной морфологии. Этот результат согласуется с различием в четыре порядка темновой проводимости допированных эмеральдиновых пленок, имеющих аналогичные структуры ( $20$  и  $8 \cdot 10^{-4}$  См/см, соответственно [34, 35]). Параллельная упаковка полимерных цепей в фибриллах способствует большему перекрытию  $\pi$ -сопряженных фрагментов, что облегчает перескок носителей заряда между полимерными цепями и увеличивает подвижность носителей заряда и электропроводность. Таким образом, в качестве полупрозрачных проводящих анодов в ОЭЛУ необходимо использовать только фибриллярный полианилин. В связи с этим отметим, что пленки этого полимера, полученные вакуумным осаждением,

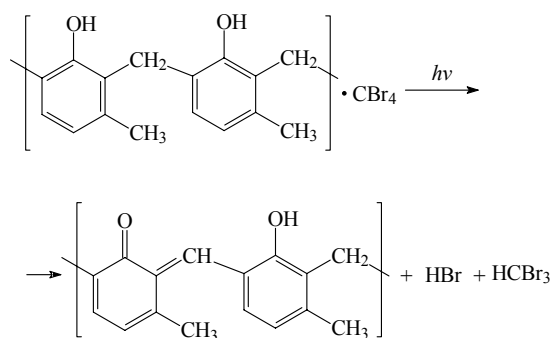
имеют смешанную структуру, состоящую из аморфных и фибриллярных областей.

В настоящее время одно из важных направлений в области высоких технологий связано с созданием электроники, основанной полностью на полимерных материалах. Действительно, из пленочных полимерных материалов можно изготавливать проводники, нелинейные сопротивления, диоды, транзисторы, светодиоды, элементы с нелинейными оптическими свойствами и т.д. Практически во всех случаях, и в первую очередь для электролюминесцентных дисплеев, необходим способ получения в полимерном слое рисунка, состоящего из пикселей, волноводов, активных элементов оптоэлектронных схем, или перманентное изображение с электролюминесцентными, нелинейными оптическими, электропроводящими и другими специальными свойствами, т.е. нужен способ, аналогичный методу фотолитографии с использованием фоторезистов [36].

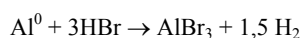
К сожалению, в случае полимерной электроники использование фоторезистов невозможно. Известные способы нанесения рисунка на проводящие электроды [37—39] не применимы для многих полимерных оптических устройств. В данной работе был разработан новый метод получения электролюминесцентного рисунка в полимерных слоях.

Метод основан на фотохимическом растворении алюминиевых пленок в светочувствительных полимерных слоях с образованием алюминийорганических комплексов, которые излучают свет при приложении к слою постоянного напряжения. Слои содержат светочувствительную донорно-акцепторную систему, состоящую из полимерного донора (например, крезоло-формальдегидная новолачная смола или полиэпоксипропилкарбазол) и акцептора тетрабромметана, которые образуют кислоту (так называемую фотокислоту) при фотохимическом воздействии. В состав композитов введены добавки, такие как 8-гидроксихинолин [40, 41], алюминон (трехзамещенная аммониевая соль ауринокислоты), краситель малахитовый зеленый или пирокатехиновый фиолетовый, формирующие с алюминием металлоорганические комплексы [42]. Большое внимание уделено анализу влияния на интенсивность электролюминесценции добавок наночастиц силикагеля в составе композиции [42—45]. Растворение пленок алюминия в светочувствительных полимерных слоях обуславливают следующие процессы.

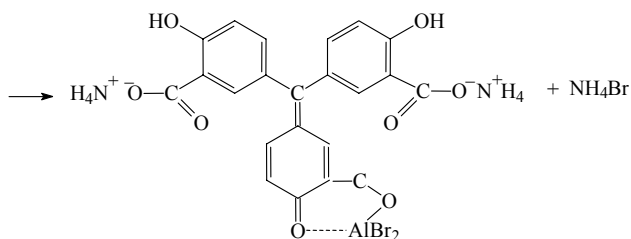
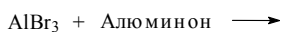
1. *Фотохимическое образование кислоты (фотокислоты)*. Указанные выше полимеры образуют с СВг<sub>4</sub> донорно-акцепторные комплексы, заметное оптическое поглощение которых лежит в диапазоне 300—400 нм. Фотовозбуждение комплекса в ближней УФ области индуцирует перенос электрона от донора к акцептору, что приводит к выделению НВг, например, для крезоло-формальдегидной смолы по реакции:



2. Окисление  $Al^0$  на границе полимер/алюминиевая пленка:



3. Образование металлоорганического комплекса, например, с алюминоном:



На рис. 5 представлены спектры электролюминесценции ОЭЛУ типа сэндвича, состоящего из стеклянной подложки с нанесенным на нее прозрачным анодом из  $SnO_2$ , полимерного слоя, экспонированного дозой излучения 5,6

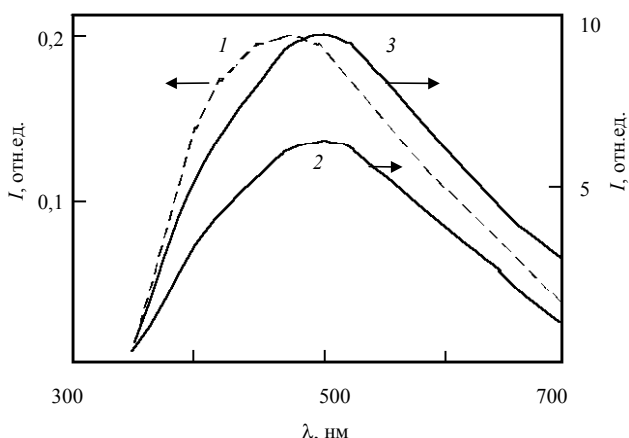


Рис. 5. Спектры электролюминесценции ОЭЛУ на стеклянной подложке  $SnO_2$ -анод/полимерный слой/ $Al$ -катод.

1 — полимерный слой содержит алюминон ( $0,7 \text{ моль/дм}^3$ ); 2, 3 — то же + силикагель (30% масс.); 3 — ОЭЛУ покрыт пленкой поливинилового спирта. Приложенное напряжение 13 В

Дж/см<sup>2</sup>, и напыленного катода из алюминия. Электролюминесценция отсутствует на неэкспонированных участках слоя. Введение в полимерный слой силикагеля приводит к усилению электролюминесценции более чем в 80 раз при напряжении 13 В. Интенсивность электролюминесценции увеличивается дополнительно при нанесении на поверхность ОЭЛУ пленки поливинилового спирта, который предохраняет ОЭЛУ от контакта с молекулярным кислородом [42]. В этом случае параметры спектра ( $\lambda_{\text{max}} = 508 \text{ нм}$ , ширина на полувысоте около  $4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ) соответствуют яркости  $10 \text{ кд/м}^2$  при плотности тока  $0,035 \text{ А/см}^2$  и, следовательно, квантовой эффективности  $\sim 0,01\%$  ( $0,03 \text{ кд/А}$ ).

Интенсивность электролюминесценции в полимерных слоях, содержащих краситель малахитовый зеленый ( $0,007 \text{ моль/дм}^3$ ), при добавке силикагеля возрастает в 100 раз (от  $0,07$  до  $7 \text{ кд/м}^2$ ). В случае использования красителя пирокатехинового фиолетового ( $0,26 \text{ моль/дм}^3$ ) и силикагеля электролюминесценция незначительно снижается, при этом покрытие ОЭЛУ пленкой поливинилового спирта вдвое увеличивает интенсивность электролюминесценции. Измерено, что силикагель эффективно адсорбирует алюминон и малахитовый зеленый и почти не адсорбирует пирокатехиновый фиолетовый. Низкая интенсивность электролюминесценции в отсутствие силикагеля в слоях с включением алюминона и малахитового зеленого может быть обусловлена захватом подвижных электронов на катионных азотсодержащих группах и, следовательно, снижением вероятности излучательной электрон-дырочной рекомбинации. Возрастание яркости электролюминесценции в 80—100 раз при добавлении наночастиц силикагеля вызвано изменением молекулярной структуры этих красителей в адсорбированном состоянии. Вероятно, в результате адсорбции силикагелем катионные группы красителей преобразуются в нейтральные, что и приводит к снижению концентрации этих глубоких электронных ловушек.

Все изученные красители являются транспортными центрами для дырок, в то время как алюминийорганические комплексы в основном служат как транспортные центры для электронов. При низкой концентрации комплексов или в их отсутствие (низкая доза или неэкспонированные слои) дырки проходят слой и безызлучательно разряжаются на катоде. Фотохимическое преобразование части дырочных транспортных центров в электронно-транспортные увеличивает вероятность излучательной электрон-дырочной рекомбинации в объеме полимерного слоя.

Таким образом, с использованием коротковолнового УФ света в качестве «пишущего» инструмента появляется возможность получения электролюминесцентных изображений. Разрешающая способность, определенная экспонированием контактной миры (тест-объект), составляет более  $200 \text{ мм}^{-1}$ .

Кратко оценивая современное состояние полимерных ОЭЛУ, укажем, что электролюминесценция может проявляться в любых полимерных системах, в которых реализуются биполярный электронный транспорт и фотолюминесценция. Электролюминесценция связана с захватом электрона и дырки одной хромофорной молекулой. При этом возникают как синглетно-, так и триплетно-возбужденные состояния молекулы. Вероятность образо-

вания ответственных за электролюминесценцию синглетных состояний равна 0,25.

При отсутствии полного внутреннего отражения и поглощения света в излучаемом слое максимальная квантовая эффективность для зеленого света (500 — 600 нм) достигает  $r_{\max} = 25\%$  ( $\times 6,8whv/\pi \approx 93$  кд/А,  $h\nu = 2,2$  эВ — средняя энергия фотонов,  $w = 0,78$  — среднее значение видности в зеленой зоне). ОЭЛУ, функционирование которых основано на электрофосфоресценции, например включающие фенилпиридиновые комплексы иридия [46], в принципе позволяют получить более высокие значения  $r_{\max}$ . Максимальная эффективность ОЭЛУ, например при излучении зеленого света, составляет  $\eta_{\max} \approx 73$  лм/Вт (энергетическая эффективность 13,7%). Значения, полученные для гибких полимерных ОЭЛУ, составляют  $r = 15\%$  (56 кд/А) и  $\eta = 9$  лм/Вт (1,7%) [47]. Возможно изготовление ОЭЛУ, воспроизводящих максимально насыщенные цвета в различных спектральных областях [15, 17]. Показано, что возможна запись электролюминесцентного изображения в полимерном слое лучом коротковолнового света [40—42].

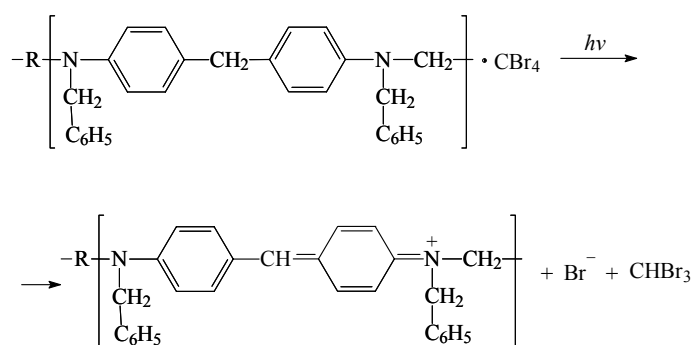
В двухслойных ОЭЛУ максимальное время работы, в течение которого интенсивность падает до 50%, составляет  $\sim 10000$  ч и определяется разрушением слоев на границе раздела, в однослойных ОЭЛУ это время может быть увеличено до 70000 ч [48]. Яркость достигает  $10000$  кд/м<sup>2</sup> и определяется током, который тем больше, чем больше подвижность носителей заряда. На величину подвижности влияет морфология полимерных пленок, в частности одноосная ориентация и строение транспортных центров [49, 50].

Развитие направления фотохимической записи электролюминесцентных изображений привело к разработке способа получения в светочувствительных полимерных слоях изображений с фоторефрактивными свойствами. Фоторефрактивный эффект, заключающийся в изменении показателя преломления под воздействием света, в основном применяется для записи динамических голограмм с дифракционной эффективностью, достигающей 100% (которые используются для обработки оптической информации, усиления когерентных информационных лучей и пр.). Механизм реализации фоторефрактивного эффекта включает три последовательные стадии: генерацию под действием когерентного излучения подвижных носителей заряда, транспорт носителей зарядов из зоны генерации и захват носителей заряда в неосвещенных областях. Необходимым условием для проявления эффекта являются нелинейные оптические характеристики второго порядка полимерного слоя.

Возможность формирования нелинейных оптических свойств была изучена методом генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения на примере аморфных полимеров, допированных нецентросимметричными хромофорами. Необходимая для ГВГ объемная нецентросимметрия достигается ориентированием диполей хромофоров при температуре стеклования в высоком постоянном электрическом поле, которое прикладывается при нанесении поверхностных зарядов методом коронного разряда. Представление об основных процессах, определяющих ГВГ, получено при параллельном измерении кинетических характеристик ГВГ и поверхностного потенциала. Установлено, что во всех системах заряды, захваченные в по-

лимере после нанесения поверхностного потенциала коронным разрядом (или контактным электродом), определяют кинетику релаксации второй гармоники. Ее спад, обусловленный вращательной диффузионной релаксацией диполей после прекращения коронного разряда, удалось обнаружить только при использовании полимерной смеси с малым свободным объемом, которая была допирована электронно-транспортными молекулами, обеспечивающими достаточно высокую проводимость [51—54].

Полимерные слои с фоторефрактивным изображением были получены с использованием композиции из полигидроксиаминоэфира (ПГАЭ) и  $\text{CBr}_4$ . Ответственные за эти свойства хромофоры образуются в полимерной композиции в результате фотохимических реакций. ПГАЭ содержит электронодонорные аминогруппы в основной цепи и фрагменты цепи, содержащие эфирные и гидроксигруппы, ответственные за адгезию, гибкость и другие полезные свойства полимера. Аминогруппы (Am) образуют с акцептором  $\text{CBr}_4$  донорно-акцепторный комплекс  $\text{Am}\cdot\text{CBr}_4$ , ответственный за длинноволновое поглощение композиции в области 330—450 нм. Фотовозбуждение комплекса приводит к образованию катионного хромофора ( $\text{MNB}^+$ ) по реакции:



Катионный хромофор ( $\text{MNB}^+$ ) имеет оптическое поглощение в области 560—700 нм с максимумом при 630 нм. При нагревании полимерного слоя непрореагировавший  $\text{CBr}_4$  улетучивается и слой теряет светочувствительность. Таким образом, экспонированные области содержат ПГАЭ и хромофор  $\text{MNB}^+ \text{Br}^-$ , а неэкспонированные участки состоят только из ПГАЭ. Установлено, что дипольные хромофоры  $\text{MNB}^+ \text{Br}^-$ , ориентируясь в постоянном поле  $F_0$ , придают полимеру нелинейные оптические свойства [55, 56]. Объемная электрическая восприимчивость второго порядка линейно возрастает с ростом оптической плотности хромофора [57, 58].

Фоторефракция данной системы была изучена двухлучевым голографическим методом.

Взаимодействие двух лазерных лучей на решетке, сформированной пространственно модулированным показателем преломления (рис. 6), приводит к тому, что интенсивность луча  $I_2$  усиливается, а луча  $I_1$  ослабляется (рис. 7).

Коэффициент двулучевого усиления  $\Gamma$  (основная характеристика фоторефракции) в наших экспериментах превосходил значение коэффициента оптического поглощения  $\alpha \approx 66$  см<sup>-1</sup> при величине электрического поля  $F_0$



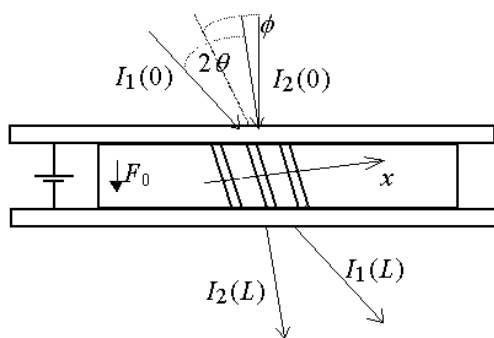


Рис. 6. Схема двухлучевого взаимодействия в полимерном слое.

$I_1$  и  $I_2$  — интенсивности накачивающего и сигнального луча, соответственно. Интерференционные полосы (пунктир) и положение максимумов модуляции  $\Delta n$  (сплошные линии) в полимерном слое (см. текст).

выше 10 В/мкм, и разность  $\Gamma - \alpha = 117 \text{ см}^{-1}$  достигалась при 26 В/мкм [59]. Для сравнения, известное максимальное значение  $\Gamma - \alpha = 207 \text{ см}^{-1}$  в электрическом поле 90 В/мкм было получено в слоях на основе поливинилкарбазола [60], но при этом  $\Gamma < \alpha$  при  $F_0 < 30$  В/мкм. Таким образом, по фоторефрактивным свойствам фотохимически модифицированные системы сравнимы с лучшими известными подобного рода материалами. Отметим, что методы приготовления рассмотренных полимерных материалов обеспечивают возможность непрерывного изменения концентрации нелинейных оптических и фотогенерационных хромофоров (МНВ<sup>+</sup>Вг) и получения полимерных сред, которые содержат одновременно транспортные центры (Am<sup>+</sup>), нелинейные оптические и фотогенерационные хромофоры в основной цепи полимера.

Функционирование электролюминесцентных, фоторефрактивных, фотовольтаических и ряда других электрооптических и фотоэлектрических полимерных устройств включает в качестве основного общего элемента электронный транспорт неравновесных зарядов, инжектированных в полимерный слой из электродов или фотогенерированных в слое. За последние годы накоплено большое количество экспериментальных данных о транспорте носителей заряда в неупорядоченных органических материалах разных классов [4, 8, 61, 62]. Для подавляющего большинства аморфных полимеров, имеющих проводимость, близкую к диэлектрической, температурная и полевая зависимости подвижности отвечают эмпирической зависимости (1).

Общепризнано, что транспорт носителей осуществляется путем перескоков между локализованными состояниями транспортных центров, энергия уровней которых имеет некоторый случайный разброс благодаря флуктуациям положения и ориентаций молекул в неупорядоченной среде [8, 9, 61, 62]. Многие экспериментальные факты свидетельствуют также, что распределение энергий уровней имеет гауссов вид [61].

В [63, 64] показано, что необходимо учитывать пространственную корреляцию в расположении уровней транспортных центров. Результаты компьютерного моделирования электронного транспорта для полярных аморф-

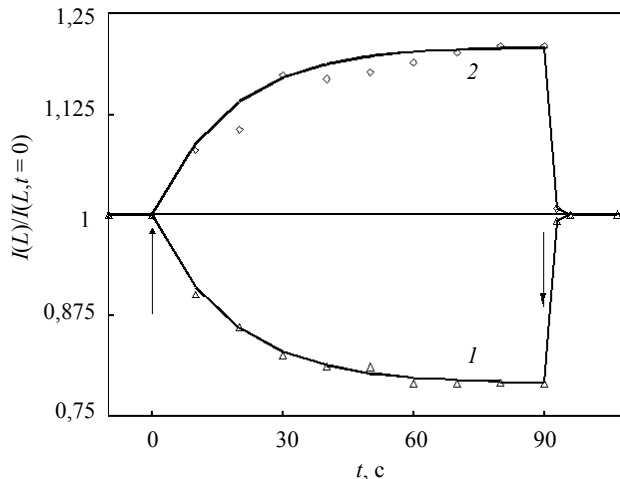


Рис. 7. Изменение относительной выходной интенсивности луча  $I$ ,  $I(L)/I(L, t = 0)$  (кривая 1) в результате включения (стрелка вверх) и выключения (стрелка вниз) луча 2. То же для луча 2 (кривая 2).

Интенсивности каждого луча на равны  $I(0) = 0,078 \text{ Вт/см}^2$ ,  $F_0 = 26 \text{ В/мкм}$

ных полимерных материалов хорошо описываются формулой:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-A(\beta\sigma_d)^2 + [(\beta\sigma_d)^{3/2} - \Gamma]\sqrt{e\beta F / \sigma_d}\right),$$

$$\beta = 1/kT$$

где  $A = 9/25$ ;  $\Gamma = 2$  [65];  $\sigma_d$  — дисперсия распределения энергий уровней, которая определяется дипольным моментом молекул  $p$ , параметром решетки  $a$ , фракционной долей заполненных узлов  $c$  и диэлектрической постоянной среды  $\epsilon$ . Для типичных значений  $p$ ,  $a$  и  $\epsilon$  величина  $\sigma_d$  равна 0,05—0,1 эВ, что соответствует экспериментальным данным [61]. Компьютерное моделирование полевой и температурной зависимостей подвижности хорошо соответствует экспериментальным данным [66, 67].

Таким образом, получены новые материалы для полимерных электролюминесцентных устройств. Для изготовления ОЭЛУ предложены методы, которые могут найти использование и в других областях оптоэлектроники. Проведено рассмотрение и дано объяснение особенностям электронного транспорта в полимерных слоях.

\*\*\*

Автор выражает искреннюю благодарность А.Д. Гришиной, В.Ф. Иванову, Е.И. Мальцеву, С.В. Новикову и Т.С. Журавлевой за неоценимую помощь в подготовке статьи.

Представленная работа выполнена при поддержке МНТЦ (грант № 872).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Law K.Y. Chem. Rev. 1993, v. 93, p. 449—467.
2. Tang C.W., Van-Slyke S.A. Appl. Phys. Lett., 1987, v. 51, p. 913—915.
3. Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R. e.a. Nature (London), 1990, v. 347, p. 539—543.

4. Ванников А.В., Гришина А.Д., Новиков С.В. Успехи химии, 1994, т. 63, № 2, с. 103—123.
5. Mal'tsev E.I., Berendyaev V.I., Brusentseva M.A., Tameev A.R., Kolesnikov V.A., Kozlov A.A., Kotov B.V., Vannikov A.V. Polym. Int., 1997, v.42, p. 404—408.
6. Mal'tsev E.I., Brusentseva M.A., Berendyaev V.I., Kolesnikov V.A., Lunina E.V., Kotov B.V., Vannikov A.V. Mendeleev Comm., 1998, № 1, p. 31—32.
7. Mal'tsev E.I., Brusentseva M.A., Berendyaev V.I. e. a. Proc. SPIE, 1999, v. 3797, p. 350—357.
8. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Organic Photoreceptors for Imaging Systems. N. Y.: Marcel Dekker, 1997, 453 p.
9. Kryukov A.Y., Saidov A.C., Vannikov A.V. Thin Solid Films, 1992, v. 209, № 1, p. 84—86.
10. Tameev A.R., Kozlov A.A., Vannikov A.V. e. a. Polymer International, 1998, v. 47, № 2, p. 198—202.
11. Tameev A.R., Ilyina I.G., Kozlov A.A. e. a. Synth. Metals, 2001, v. 121, № 1-3, p. 1423—1424.
12. Lidzey D.G., Weaver M.S., Fisher T.A. e. a. Ibid., 1996, v. 76, p. 129—137.
13. Mal'tsev E.I., Lypenko D.A., Shapiro B.I. e. a. Appl. Phys. Lett., 1998, v. 73, № 25, p. 3641—3643.
14. Mal'tsev E.I., Lypenko D.A., Shapiro B.I. e. a. Ibid. Lett., 1999, v. 75, № 17, p. 1896—1897.
15. Mal'tsev E.I., Lypenko D.A., Shapiro B.I. e. a. Proc. SPIE, 1999, v. 3797, p. 246—255.
16. Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Шапиро Б.И. и др. Высокомолек. соед. Сер. А, 1999, т. 41, с. 1480—1486.
17. Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Шапиро Б.И. и др. Там же, 2000, т. 42, № 2, с. 299—305.
18. Mal'tsev E.I., Brusentseva M.A., Lypenko D.A. e. a. Polym. Adv. Technol., 2000, № 11, p. 325—329.
19. Shapiro B.I. Russ. Chem. Rev., 1997, v. 66, p. 278—304.
20. Carter S.A., Scott J.C., Brock P.J. Appl. Phys. Lett., 1997, v. 71, p. 1145—1147.
21. Bozano L., Tuttle S.E., Carter S.A. Ibid., 1998, v. 73, p. 3911—
22. Blom P.W.M., Schoo H.F.M., Matters M. Ibid., 1998, v. 73, p. 3914—3916.
23. Sviridov D.V., Schapiro B.I., Kulak A.I. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1992, v. 67, p. 377—383.
24. Nekrasov A.A., Ivanov V.F., Vannikov A.V. J. Electroanal. Chem., 2000, v. 482, № 1, p. 11—17.
25. Nekrasov A.A., Ivanov V.F., Vannikov A.V. Abstrs Int. Conf. on Sci. and Technol. of Synthetic Metals (ISCM'2000), July 15—21, 2000, Gastein, Austria, p. 51.
26. Ivanov V.F., Nekrasov A.A., Gribkova O.L., Vannikov A.V. Abstrs of Fall Meeting of the Materials Research Society (MRS'97), 1997, Abstr. J9, Boston, USA.
27. Maksym P.A., Imamura H., Mallon G.P., Aoki H. J. Phys. Cond. Matter., 2000, v. 12, p. 299.
28. Ivanov V.F., Nekrasov A.A., Cheberjako K.V. e. a. Proc. Mater. Res. Soc., 2000, v. 600, p. 221.
29. Ivanov V.F., Cheberjako K.V., Nekrasov A.A., Vannikov A.V. Abstrs Int. Conf. on Sci. and Technol. of Synthetic Metals (ISCM'2000), July 15—21, 2000, Gastein, Austria, p. 124.
30. Ivanov V.F., Cheberjako K.V., Nekrasov A.A., Vannikov A.V. Synth. Metals, 2001, v. 119, № 1—3, p. 375—376.
31. Ivanov V.F., Gribkova O.L., Nekrasov A.A., Vannikov A.V. Mendeleev Comm., 1998, № 1, p. 4.
32. Nekrasov A.A., Ivanov V.F., Gribkova O.L., Vannikov A.V. Electrochim. Acta, 1999, v. 44, p. 2317—2319.
33. Бондаренко В.Е., Журавлева Т.С., Мисуркин И.А. и др. Хим. физика, 1999, т. 18, с. 36—44.
34. Zhuravleva T.S., Gladkevich A.V., Misurkin P.I. Synth. Metals, 1995, v. 69, p. 269—274.
35. Lee S., Lee J.Y., Lee H. Synth. Metals, 1999, v. 101, p. 248—253.
36. Тамеев А.Р., Хайлова Е.Б., Ванников А.В. Высокомолек. соед. Сер. Б, 1997, т. 39, № 1, с. 127—130.
37. Su W.-F.A., Young R.M., Schoch K.F. e. a. Thin Solid Films, 1995, v. 254, p. 216—217.
38. Jeong H.J., Markle D.A., Owen G. e. a. Solid State Tehnol., 1994, v. 37, p. 39—45.
39. Nuesch F., Li Y., Rothberg L.J. Appl. Phys. Lett., 1999, v. 75, № 12, p. 1799—1801.
40. Гришина А.Д., Тедорадзе М.Г., Колесников В.А. и др. Химия высок. энергий, 1999, т. 33, № 6, с. 450—456.
41. Гришина А.Д., Тедорадзе М.Г., Колесников В.А. и др. Там же, 2000, т. 34, № 5, с. 359—364.
42. Vannikov A.V., Grishina A.D., Tedoradze M.G. e. a. J. Photo-chem. Photobiol. A, 2001, v. 142, p. 67—72.
43. Колесников В.А., Гришина А.Д., Тедорадзе М.Г. и др. Ж. науч. и прикл. фотографии, 1999, т. 44, № 6, с. 17—21.
44. Колесников В.А., Тедорадзе М.Г., Гришина А.Д., Ванников А.В. Химия высок. энергий, 2000, т. 34, № 3, с. 192—195.
45. Kolesnikov V.A., Tedoradze M.G., Nekrasov A.A. e. a. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2001, v. 138, № 1, p. 23—27.
46. Baldo M.A., Lamansky S., Burrows P.E. e. a. Appl. Phys. Lett., 1999, v. 75, № 1, p. 4—6.
47. He Y., Kanicki J. Ibid., 2000, v. 76, № 6, p. 661—663.
48. Choong V., Shi S., Curless J. e. a. Ibid., 1999, v. 75, № 2, p. 172—174.
49. Ванников А.В., Тамеев А.Р., Козлов А.А. Высокомолек. соед., 1998, т. 40, № 7, с. 1164—1168.
50. Tameev A.R., Kozlov A.A., Vannikov A.V. Chem. Phys. Lett., 1998, v. 294, № 6, p. 605—610.
51. Гришина А.Д., Перешишко Л.Я., Кривенко Т.В. и др. Высокомолек. соед., 2000, т. 42, № 2, с. 282—290.
52. Grishina A.D., Pereshivko L.Ya., Krivenko T.V. e. a. Polymer, 2001, v. 42, № 11, p. 4837—4844.
53. Перешишко Л.Я., Ванников А.В., Гришина А.Д. и др. Физика и химия полимеров в начале XXI века. II Всерос. Каргинский Симп., Черногловка, 2000, Часть 2, Сообщ. 3—75.
54. Гришина А.Д., Перешишко Л.Я., Кривенко Т.В. и др. Известия АН, 1999, т. 48, № 1, с. 86—91.
55. Grishina A.D., Pereshivko L.Ya., Krivenko T.V. e. a. Optical Science, Engineering, and Instrumentation. Eds. D. Begley, W.J.Smith. Proc. SPIE, 1999, v. 3796, p. 308—312.
56. Гришина А. Д., Перешишко Л. Я., Кривенко Т. В. и др. Химия высок. энергий, 1999, т. 33, № 2, с. 117—121.
57. Vannikov A.V., Grishina A.D., Pereshivko L.Ya. e. a. Int. Conf. on Digital Printing Technologies. Vancouver, Canada. Proceedings of NIP16, 2000, p. 141—144.
58. Ванников А.В., Гришина А. Д., Перешишко Л. Я. и др. Высокомолек. соед., 2001, т. 42, № 6, с. 977—987.
59. Vannikov A.V., Grishina A.D., Pereshivko L.Ya. e. a. Nonlinear Optics, 2001, v. 28, № 1-2, p. 107—120.
60. Kippelen B., Meerholz K., Peyghambarian N. In: Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers. Eds. H.S. Nalwa, S. Miyata. CRC Press, Boca Raton, 1997, p.465—513.
61. Bassler H. Phys. Status Solidi B, 1993, v. 175, p. 15—44.
62. Pope M., Swenberg C.E. Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers. N. Y.: Oxford University Press, 1999, 1238 p.
63. Novikov S.V., Vannikov A.V. J. Phys. Chem., 1995, v. 99, p. 14573—14574.
64. Dunlap D.H., Parris P.E., Kenkre V.M. Phys. Rev. Lett., 1996, v. 77, p. 542—545.
65. Novikov S.V., Dunlap D.H., Kenkre V.M. e. a. Ibid., 1998, v. 81, p. 4472—4475.
66. Novikov S.V., Dunlap D.H., Kenkre V.M. Proc. SPIE, 1998, v. 3471, p. 181—186.
67. Novikov S.V. Proc. 15th Int. Conf. on Digital Printing Technologies, 1999, p. 683—688.