

**Anatoly V. Vannikov**  
**A.N. Frumkin Institute of Electrochemistry**

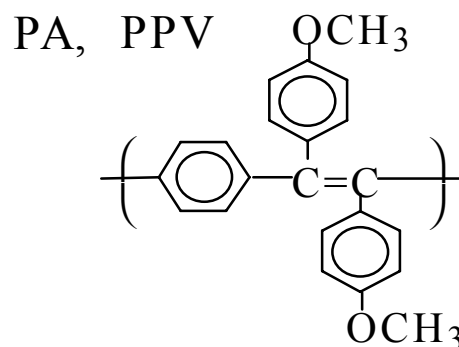
## **Conducting polymers**

## Multifunctional Polymers

- - chromophore = conjugated bonds + polar group

1. ●-●-●-●-●-●-

Chromophore form the polymer backbone without spacer units



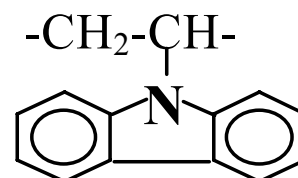
2. -●-R-●-R-●-R-

Chromophore are part of backbone and are linked with spacer units

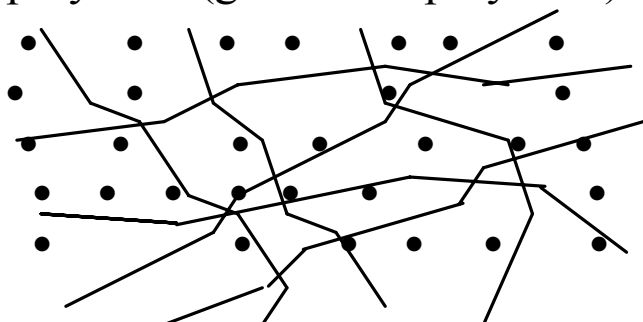
Aromatic polyimides,  
poly(hydroxyaminoesters)

3. -R-R-R-R-  
↓ ↓ ↓ ↓

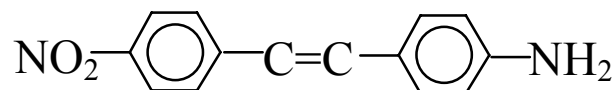
Chromophore are side chains to the polymer backbone



4. Chromophore molecularly doped polymers (guest-host polymers)

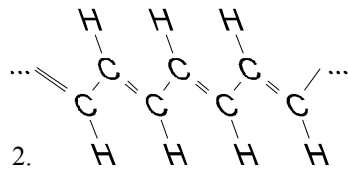
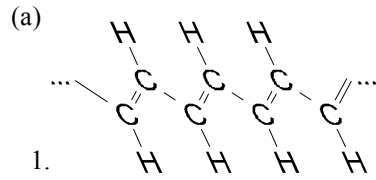


PMMA, PVAc, PC...  
and Chromophore:

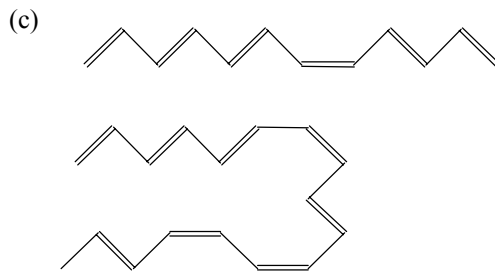
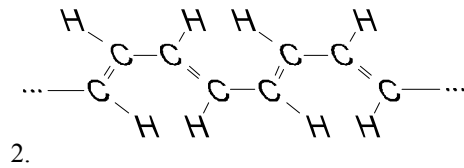
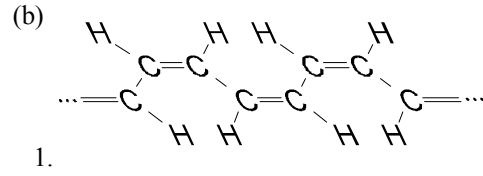


# Полиацетилен

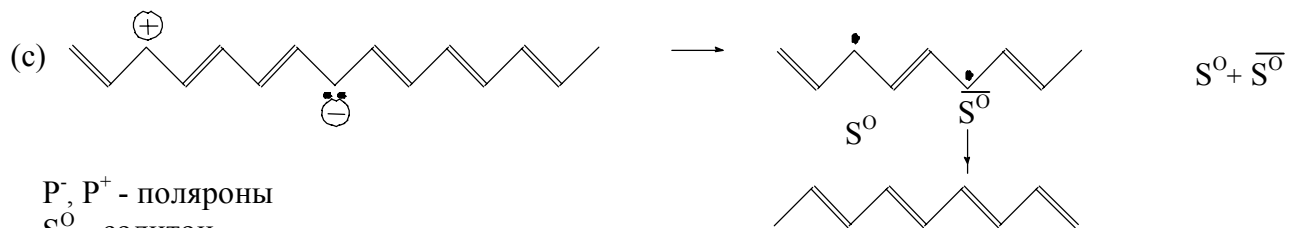
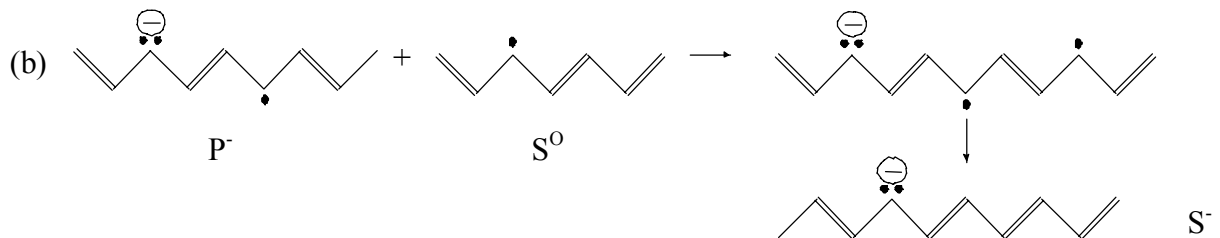
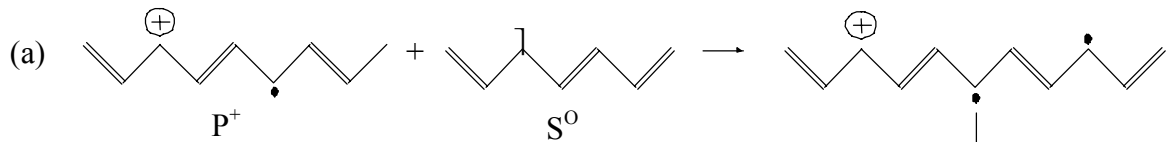
## Транс-изомеры



## Цис-изомеры



## Дефекты цепи



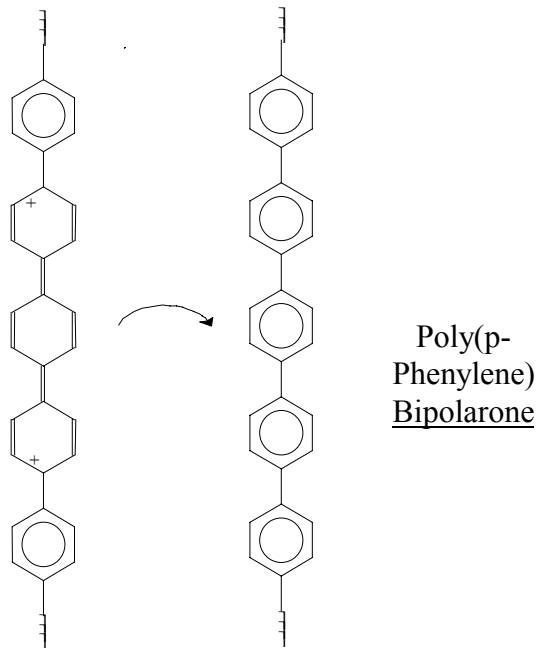
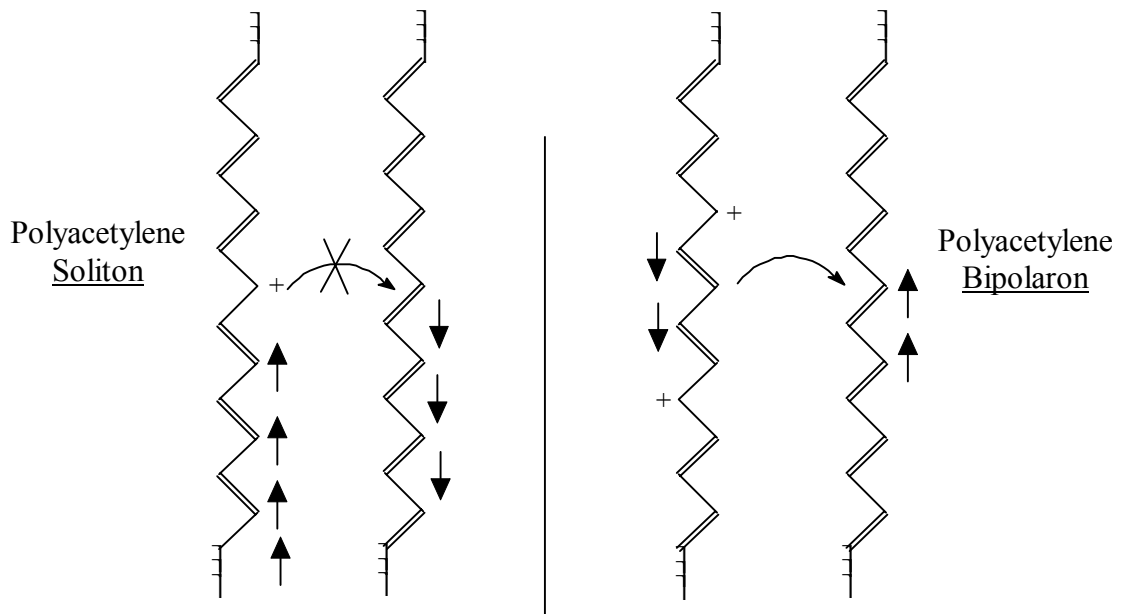
$P^-, P^+$  - поляроны

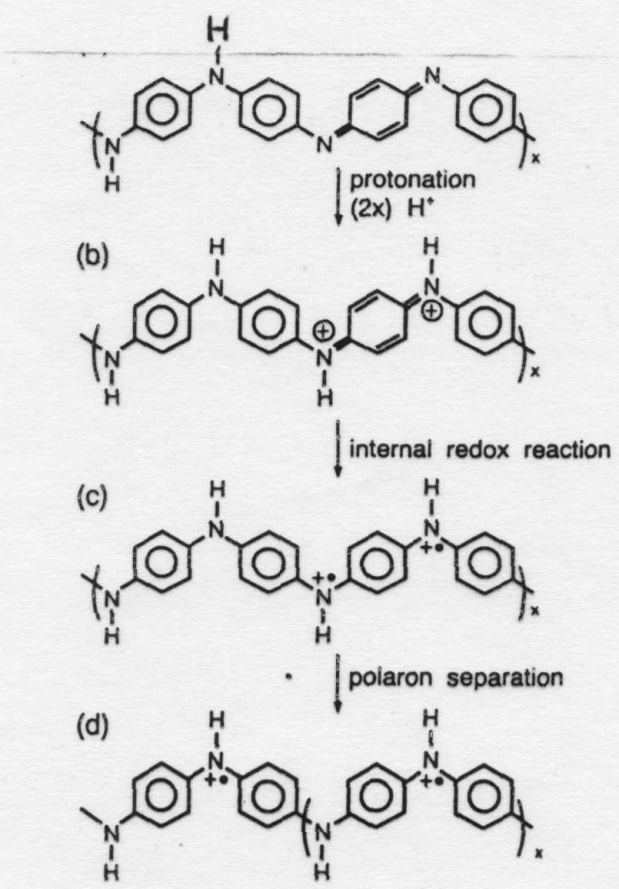
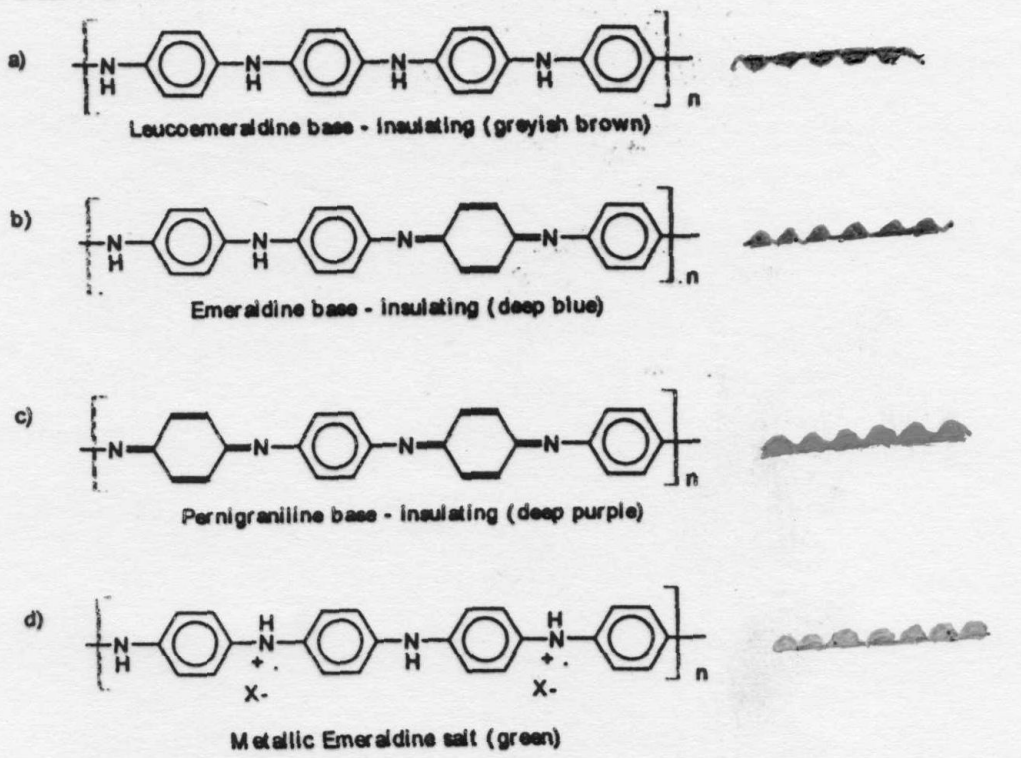
$S^0$  - солитон

$S^0$  - антисолитон

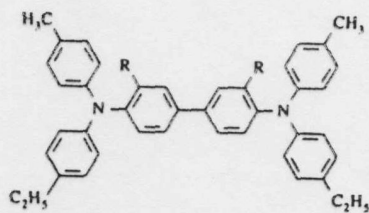
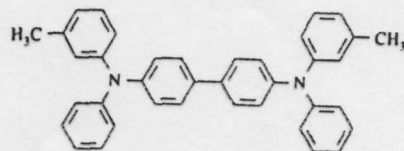
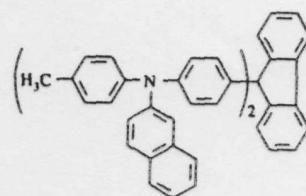
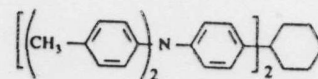
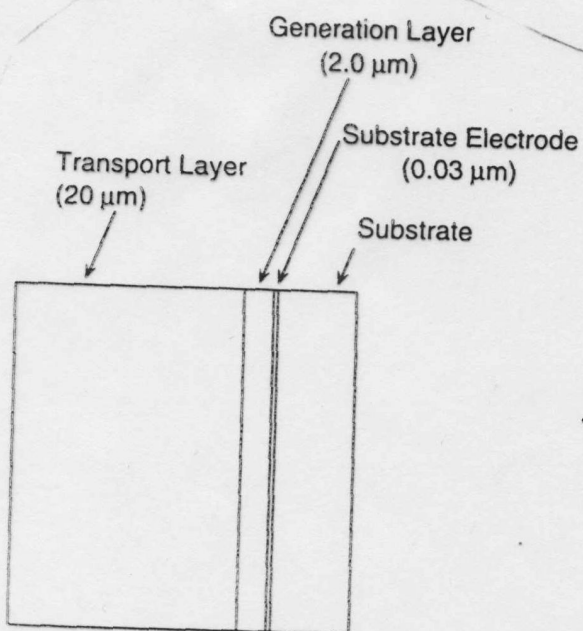
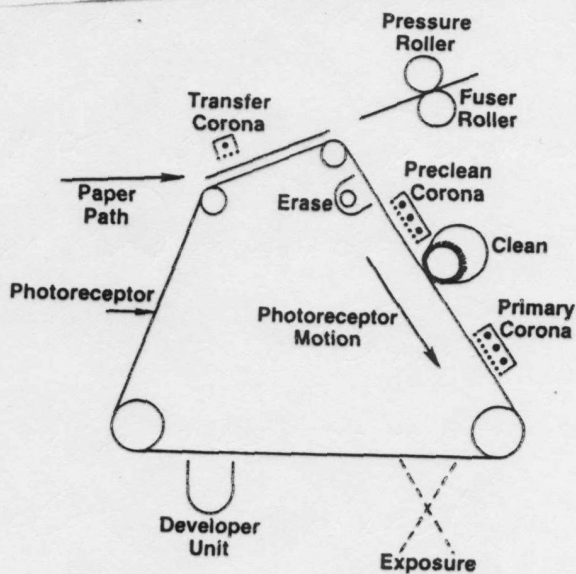
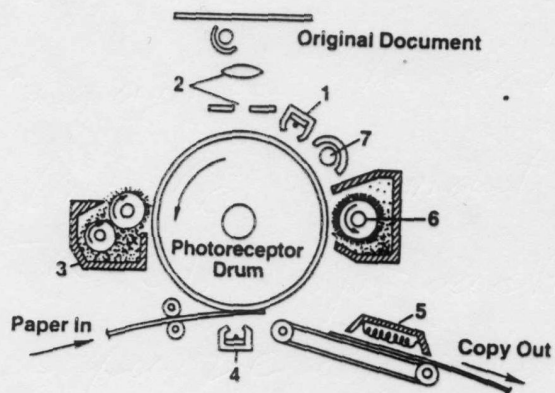
$S^+, S^-$  - заряженные солитоны

## Interchain Transport



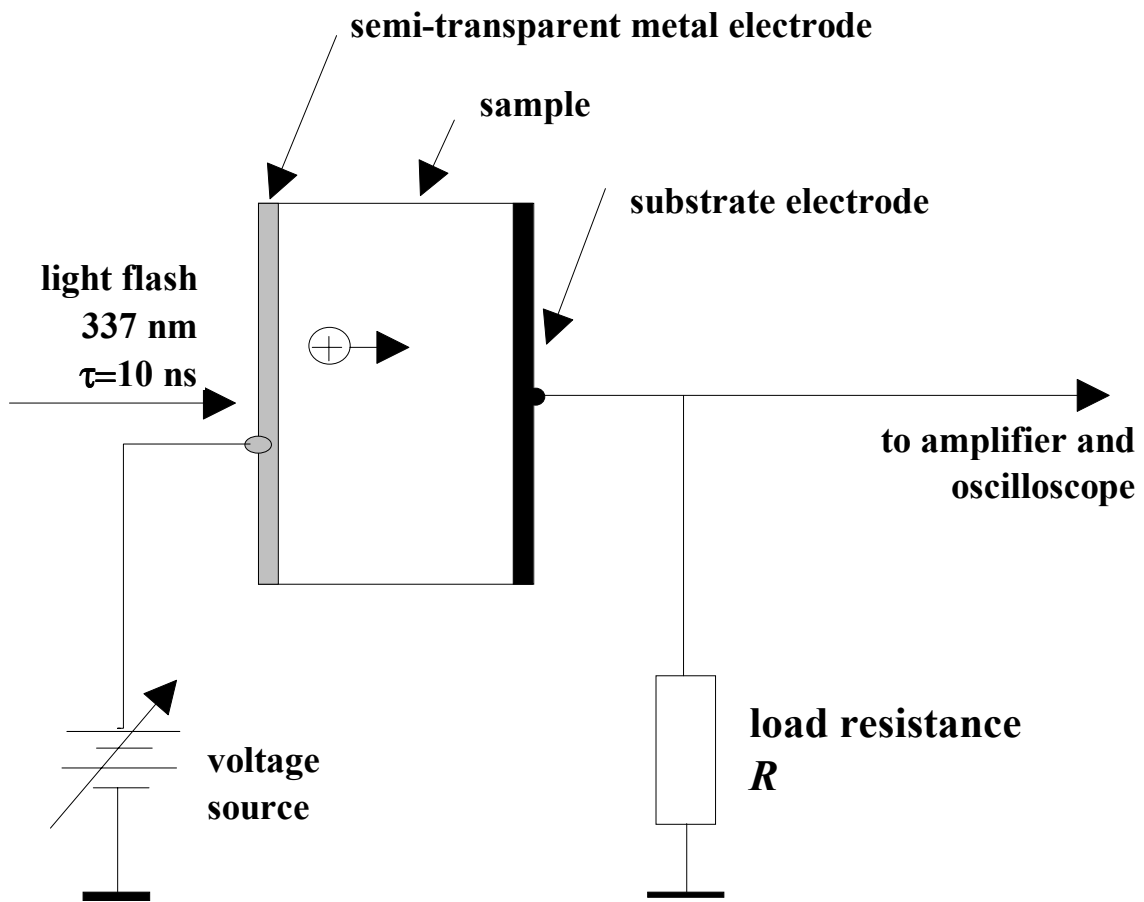


# Applications in laser printers and copiers

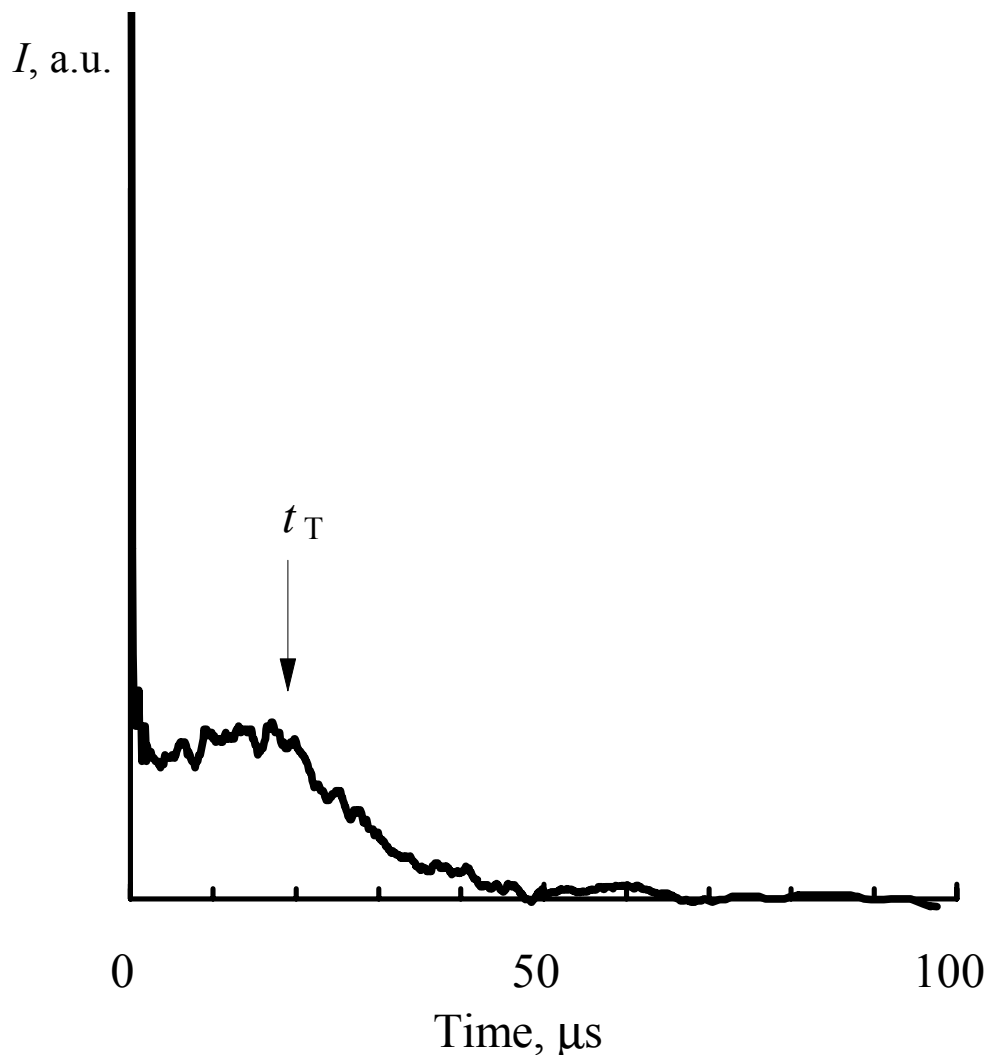


R = -H  
R = -CH<sub>3</sub>

## TOF



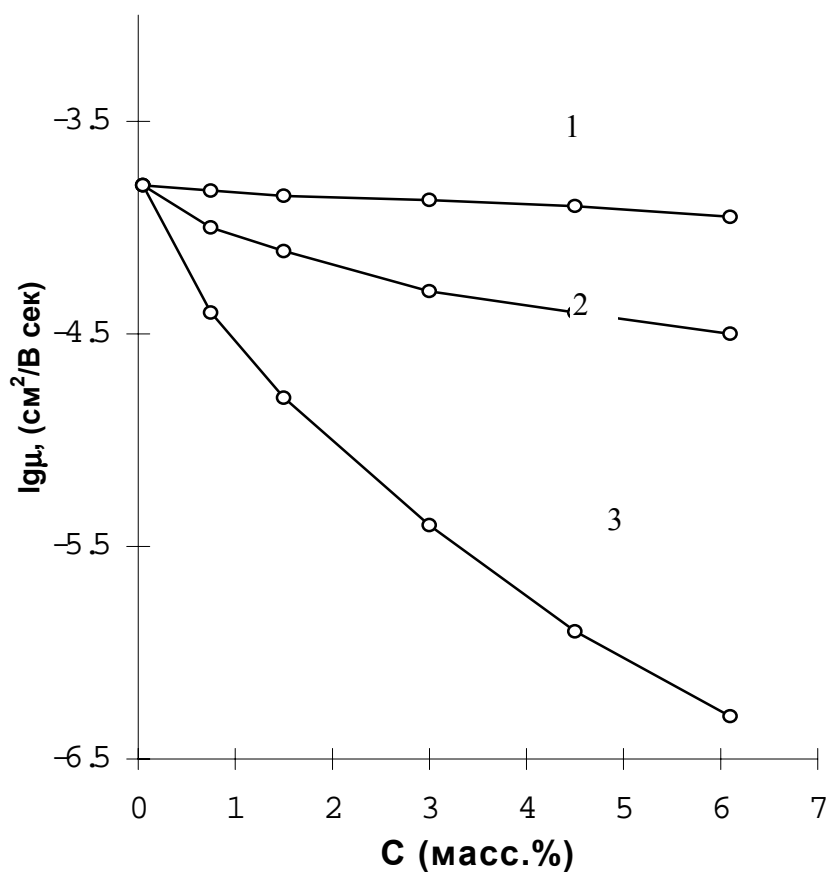
A schematic diagram of the time-of-flight (TOF) apparatus. The illustration shows the usual sample configuration for measuring transit time  $t_T$  via direct photoexcitation.



Oscilloscope of the hole transient current in the PS+DEH(30 wt.%) film of 3  $\mu\text{m}$  at  $4 \times 10^4$  V/cm



**зависимость подвижности носителей  
заряда от концентрации динитробензолов**



Трифениламин (33 масс.%) в полистироле,  $\rho = 13 \square$

1. *p*-динитробензол, дипольный момент  $d = 0.5$  Д

2. *m*-динитробензол,  $d = 4$  Д

3. *o*-динитробензол  $d = 6$  Д

Уравнение Гилла:

$$\mu = \mu_0 \exp\left\{\frac{(\beta F^{0.5} - \Delta E)}{(1/T - 1/T_0)}\right\} \exp(-2\rho/\rho_0)$$

## Major experimental dependencies:

### 1. Concentration dependence:

$\ln \mu \propto -a/a_0$ ,  $a$  is the mean distance between transport sites.

Natural explanation: transport occurs as a series of hops between localized states.

### 2. Temperature dependence:

$\ln \mu \propto -\sigma^2/(kT)^2$  - indicates the Gaussian distribution of energies

$$\sigma = 0.05 - 0.1 \text{ eV}$$

### 3. Field dependence:

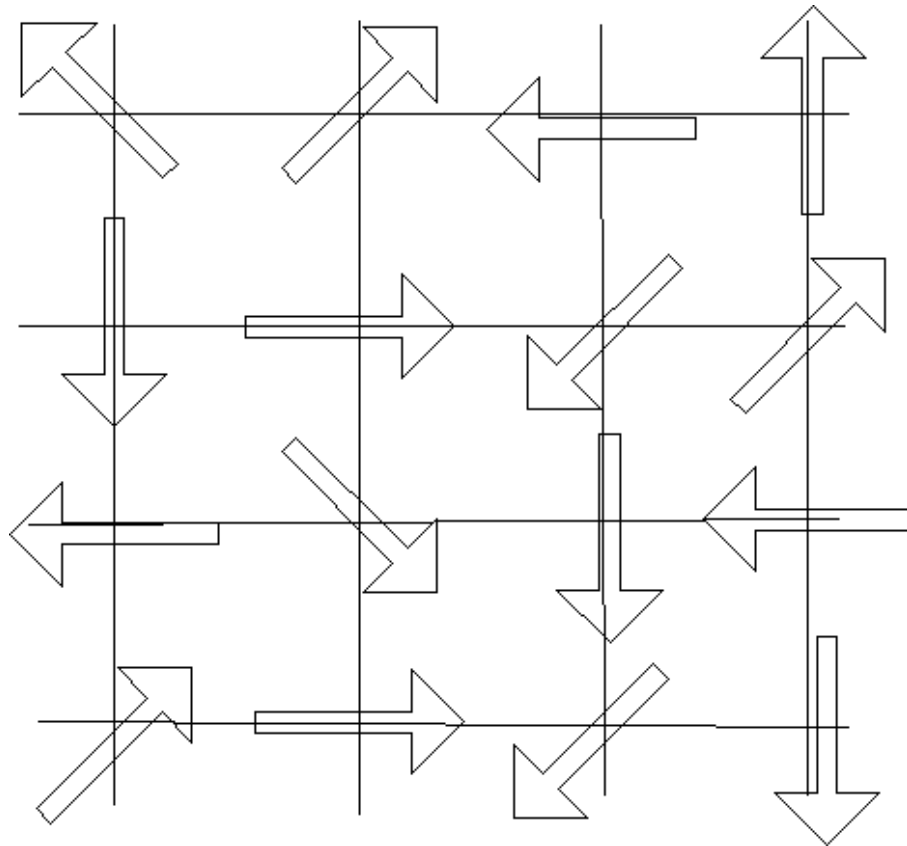
$\ln \mu \propto -\gamma E^{1/2}$   $10^4 \text{ V/cm} < E < 10^6 \text{ V/cm}$   
(Poole-Frenkel dependence)

For  $E = 10^4 \text{ V/cm}$  and room temperature  $eaE/kT = 0.04$

1) Strong field dependence may be attributed to the existence of some length  $l \gg a$ , so  $elE/kT \approx 1$ . What is the nature of this length?

2) PF dependence spans a wider field range in highly polar materials (dipole moment of molecules  $\approx 3-4 \text{ D}$ )

## Dipolar glass on the lattice



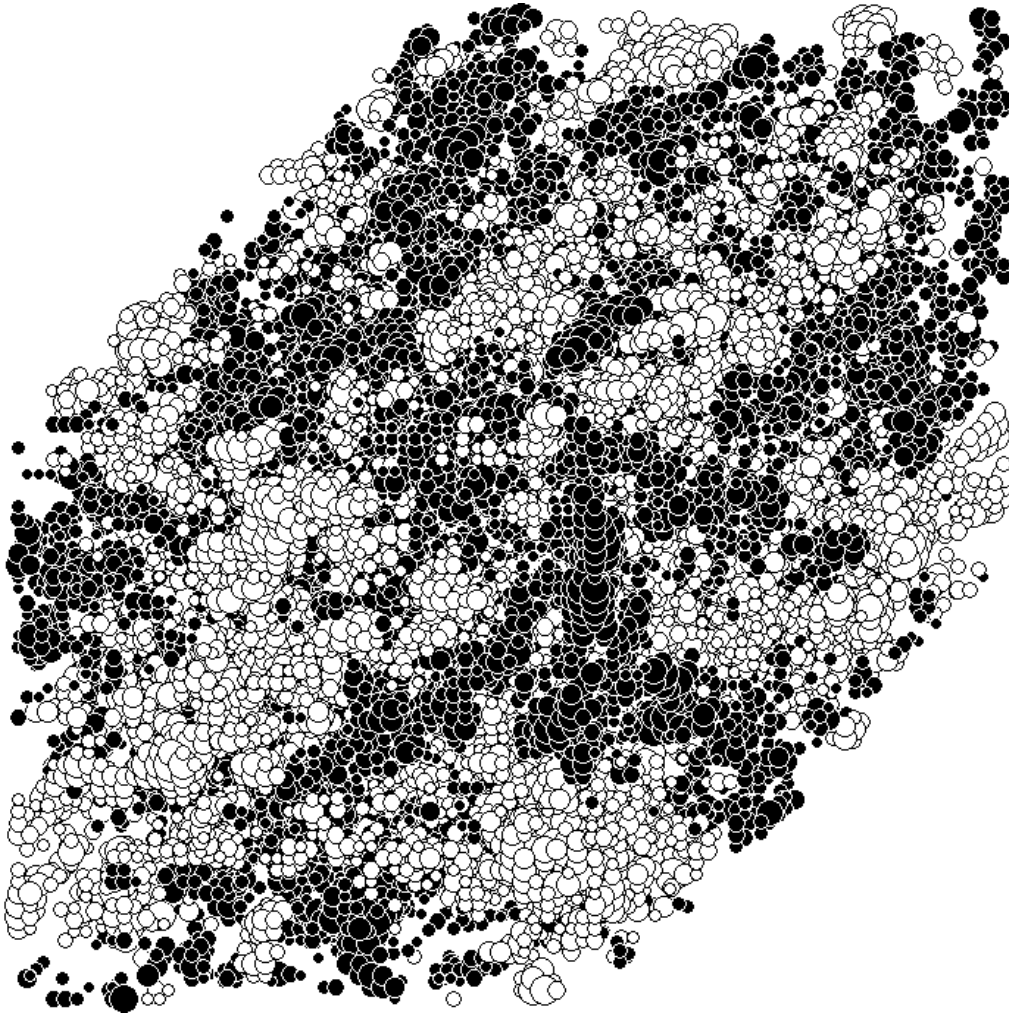
Energy variance:

$$\langle U^2 \rangle \approx 5.5 \frac{e^2 p^2}{\epsilon^2 a^4},$$

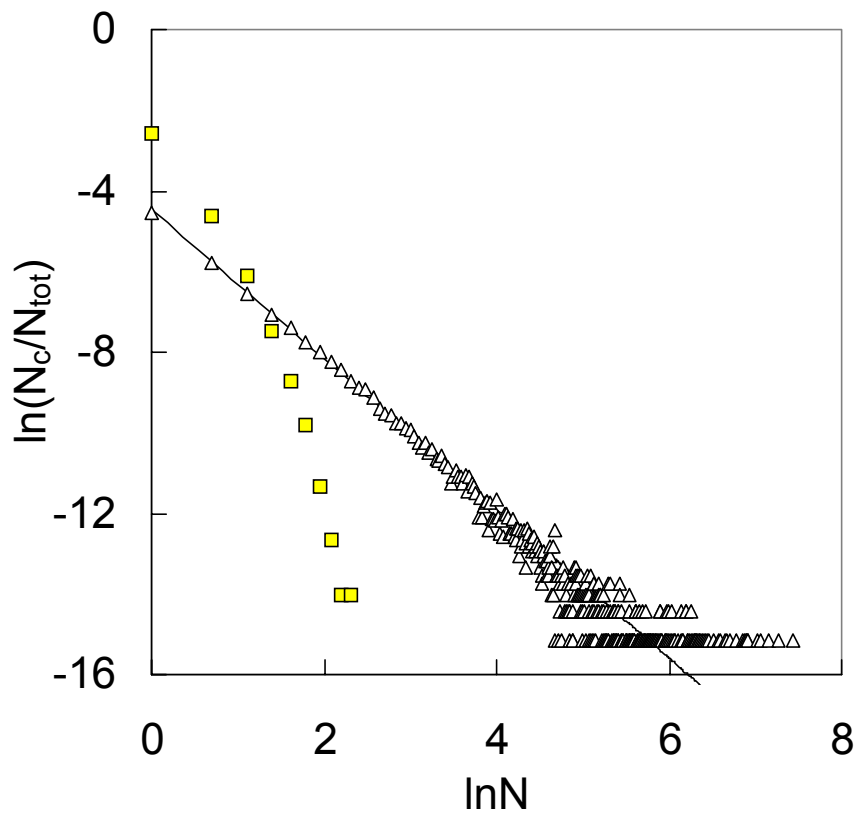
$p$  - dipole moment,  $a$  - lattice scale,  $\epsilon$  - dielectric constant.

Strong spatial correlation:

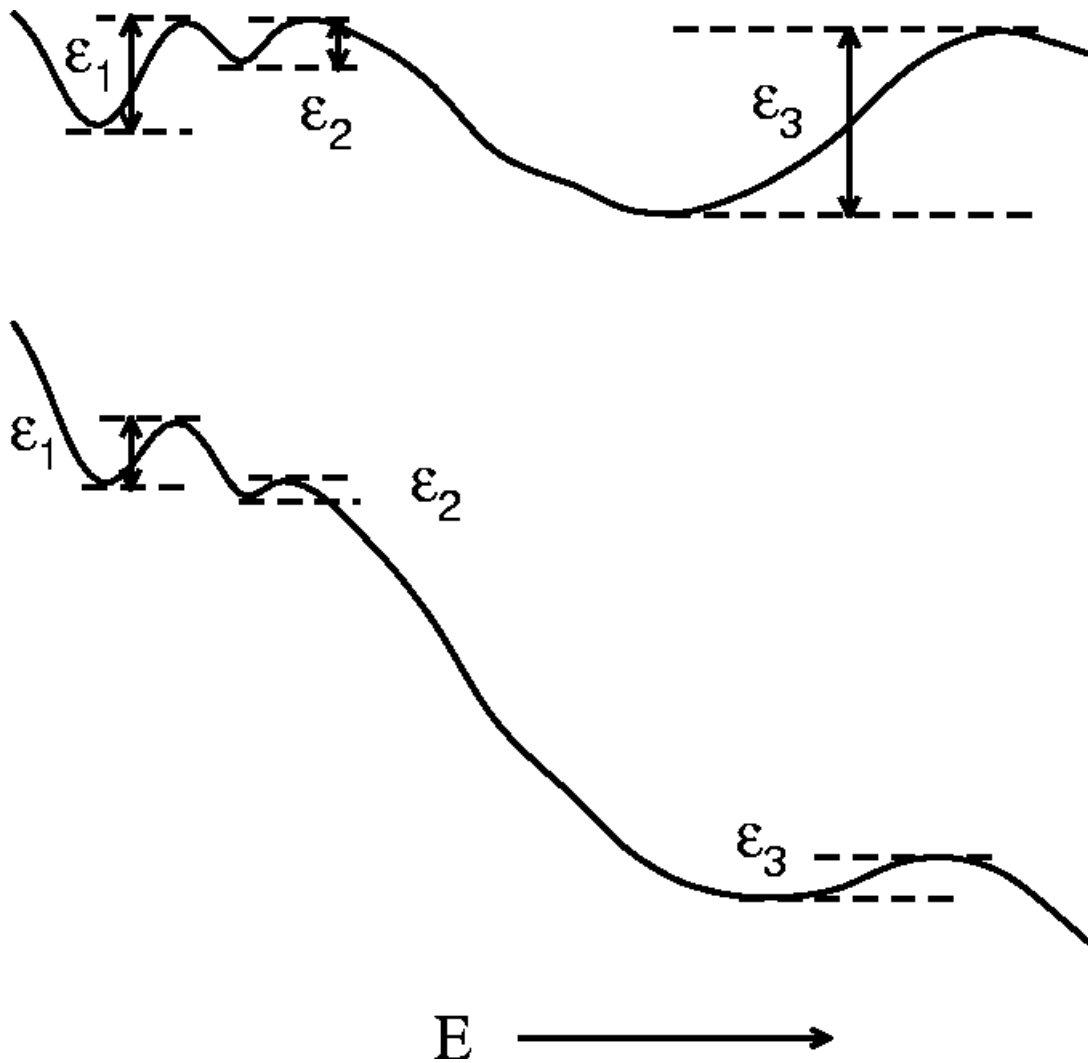
$$\langle U(\mathbf{r})U(\mathbf{0}) \rangle \propto 1/r$$



Distribution of sites' energies in a simple cubic lattice with the basic sample size of  $50 \times 50 \times 50$  lattice sites. Black and white spheres represent the sites with positive and negative values of  $e\varphi$ , correspondingly, while the radius of a sphere is proportional to the absolute value of  $e\varphi$ . Sites with small absolute values of  $e\varphi$  (less than  $3 \epsilon p / \epsilon a^2$ ) are not shown for the sake of clarity.



Cluster distribution on size (squares - non-correlated Gaussian distribution of the potential, triangles - a dipolar matrix with the same variance). Here  $N$  is the cluster size (number of sites in a cluster),  $N_c$  is the number of clusters and  $N_{tot}$  is the total number of sites. The straight line has a slope of 1.85.



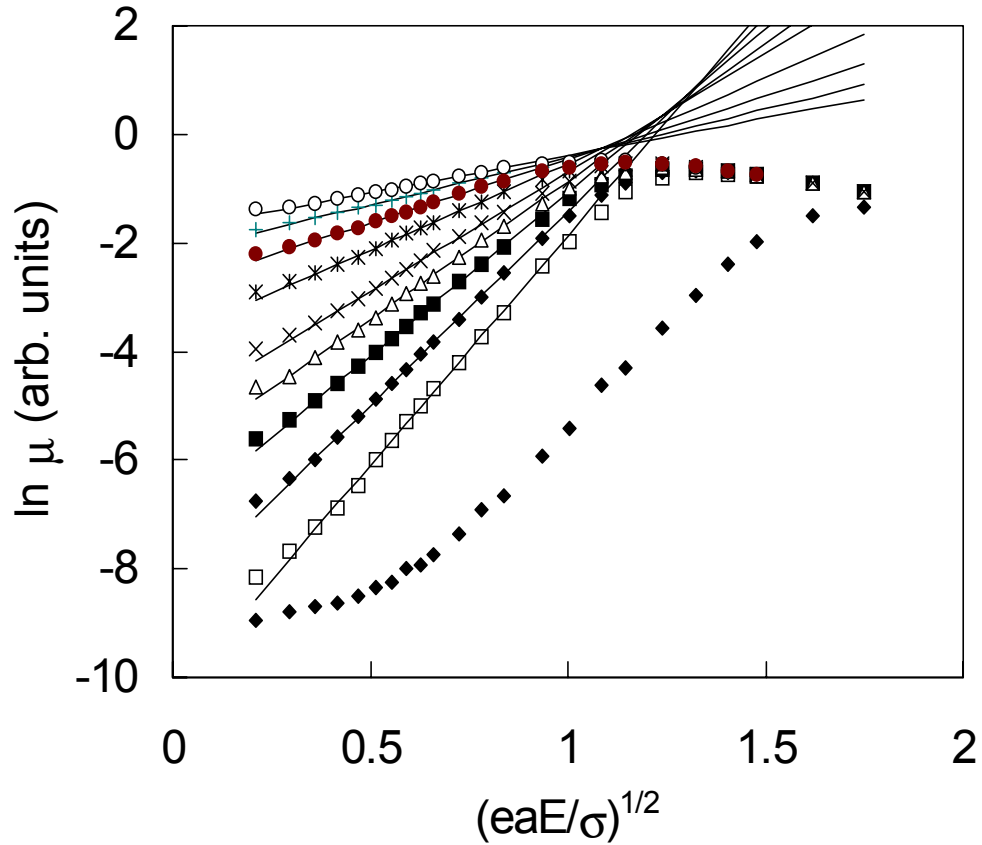
Spatial correlation means that deeper traps are wider. For this reason at any particular strength of electric field traps of some particular depth are most important. Analysis shows that  $r_{\text{crit}} \propto 1/E^{1/2}$ , so the simple estimation

$$\log \mu \propto e r_{\text{crit}} E$$

gives

$$\log \mu \propto E^{1/2}$$

## Computer simulation of the mobility field dependence in dipolar glass



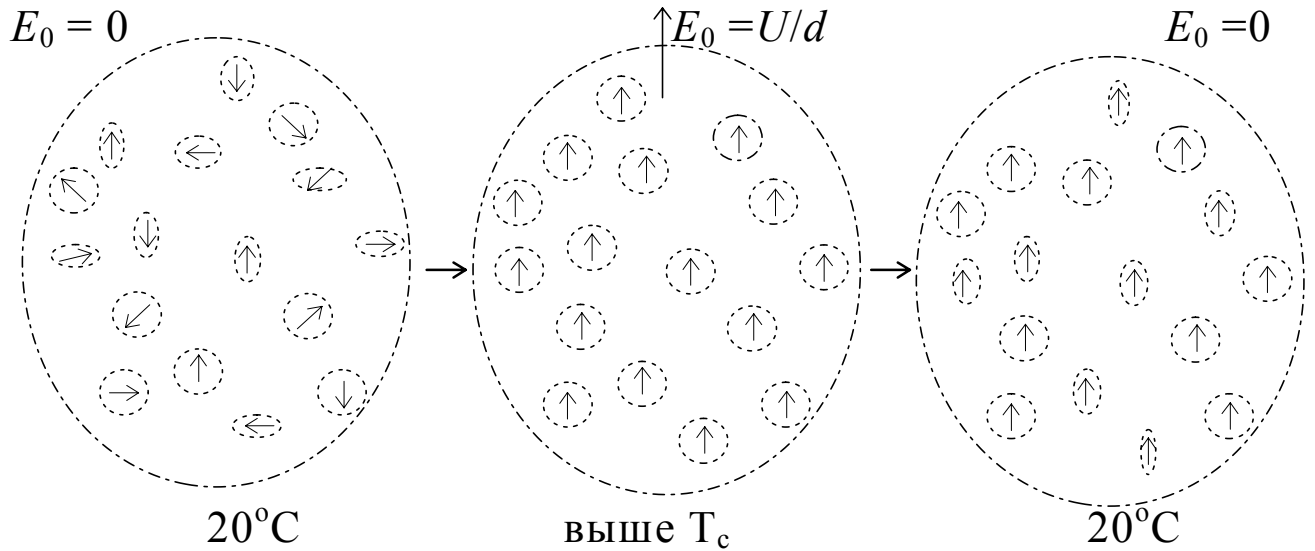
$\sigma/kT$  in the range from 2.3 to 5.7 (from the top curve downwards). The lowest curve is the mobility for the Gaussian non-correlated matrix for  $\sigma/kT = 5.1$  (the same value as for the second lowest curve in the dipolar set). If  $\sigma = 0.1$  eV and  $a = 10$  Å, then  $eaE/\sigma \approx 1$  for  $E = 10^6$  V/cm. Simulation data suggest the following formula for the mobility field and temperature dependence

$$\ln \mu = -\left(\frac{3\sigma}{5kT}\right)^2 + C_0 \left[ \left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 - \Gamma \right] \sqrt{eaE/\sigma}$$

with  $C_0 \approx 0.78$  and  $\Gamma \approx 2$ .

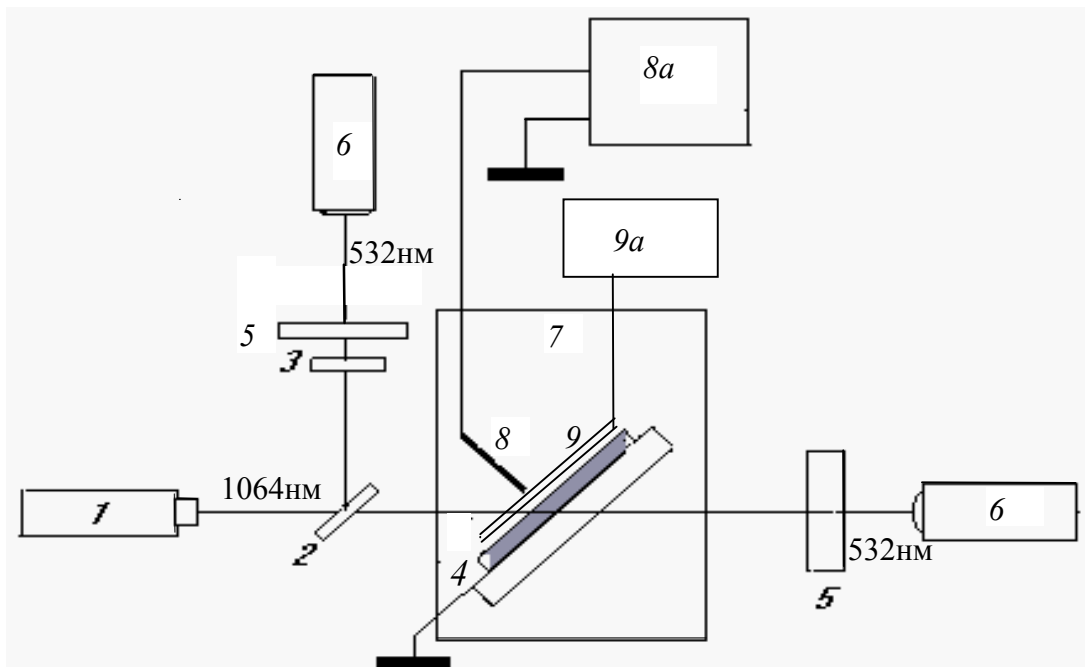
## Схема измерения генерации второй гармоники лазерного излучения

Поляризация



$U$  - приложенная к слою разность потенциалов,  $d$  - толщина слоя.

Схема установки

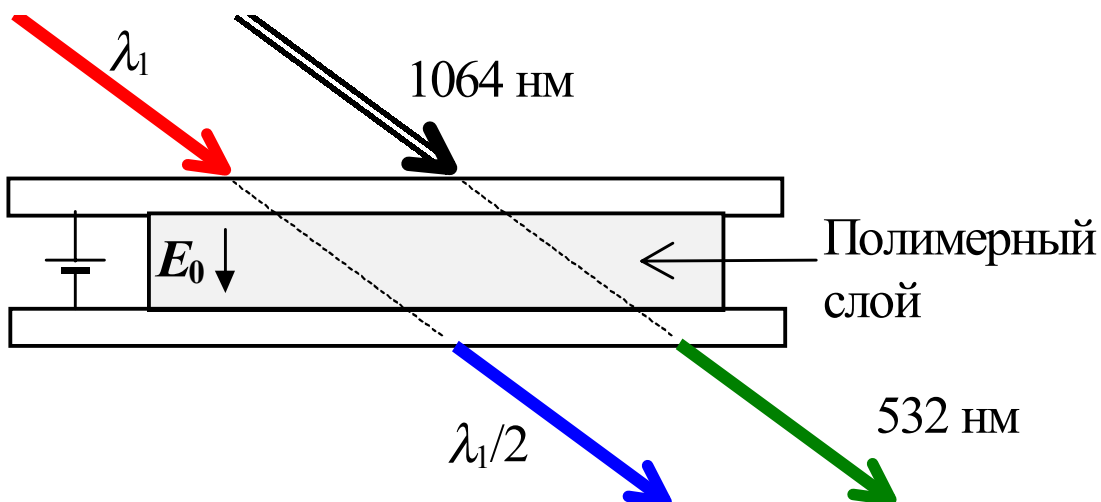


Nd:YAG лазер (1064 нм) (1), образец (4), состоящий из полимерного слоя (затемнен) и заземленного прозрачного электрода из  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  на подложке.

Свободная поверхность слоя заряжается до потенциала  $U$  при коронном разряде на высоковольтной игле (8).

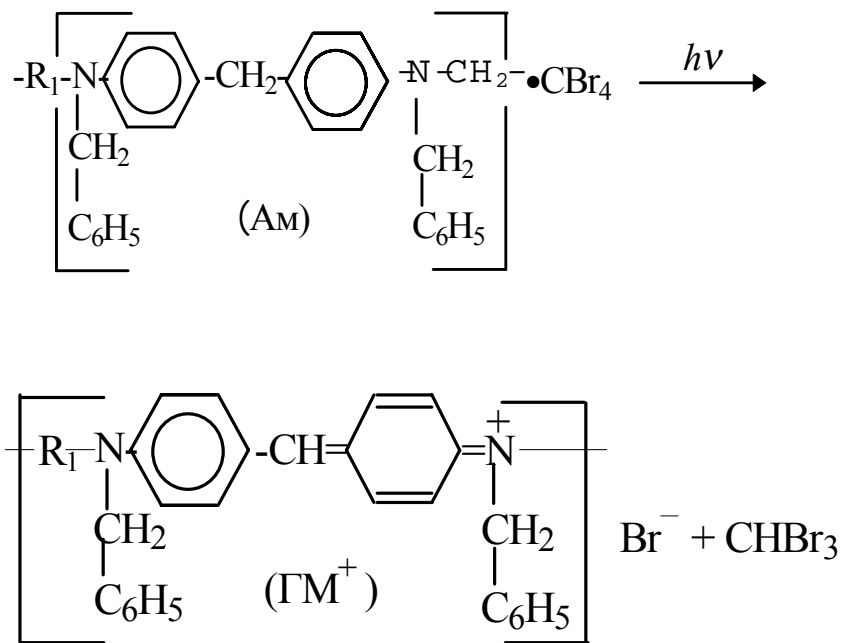


## Удвоение частоты лазерного излучения



Фотохимическое получение изображения с нелинейными оптическими, фотоэлектрическими и фоторефрактивными свойствами

### 1. Экспонирование

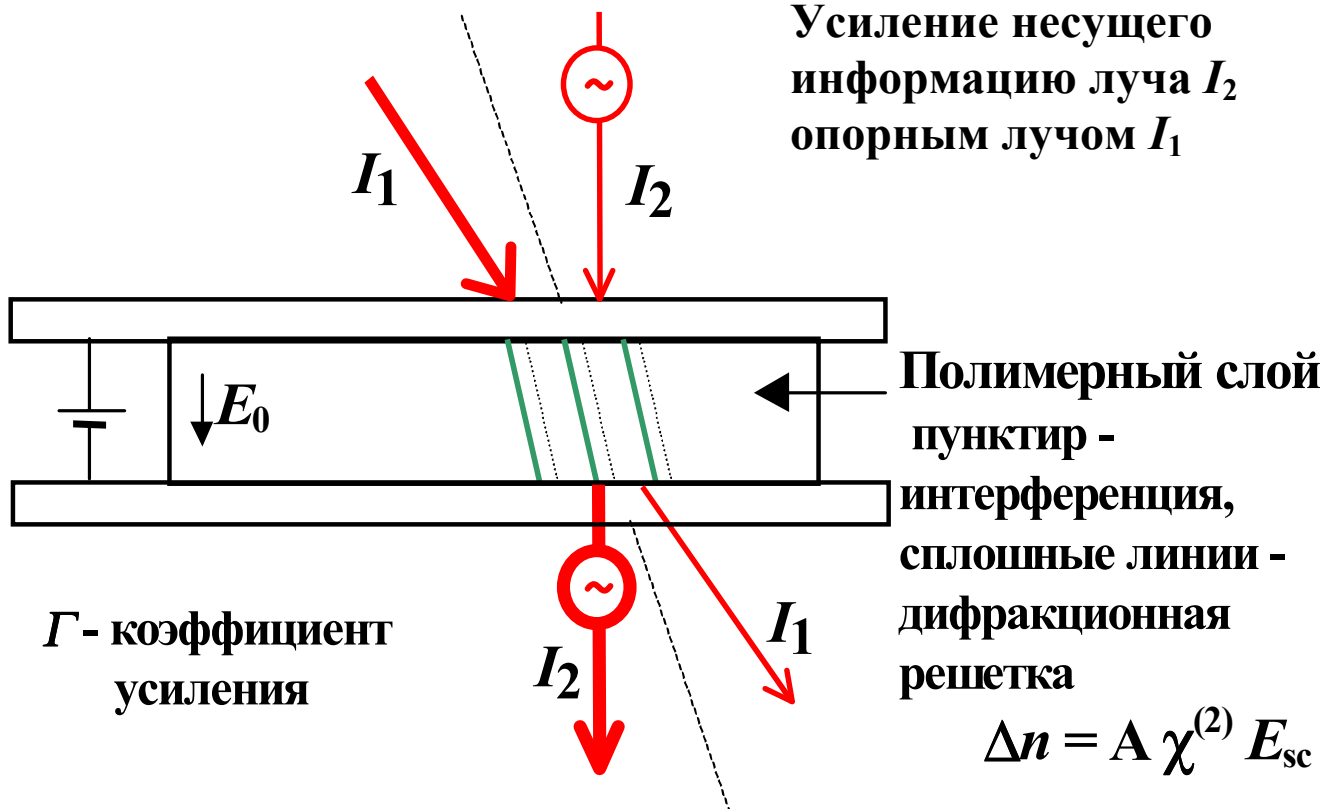


$R_1$  - фрагменты, содержащие гидроксидные и эфирные группы

2. Фиксирование (удаление  $CBr_4$  при прогреве при  $70^\circ\text{C}$ )

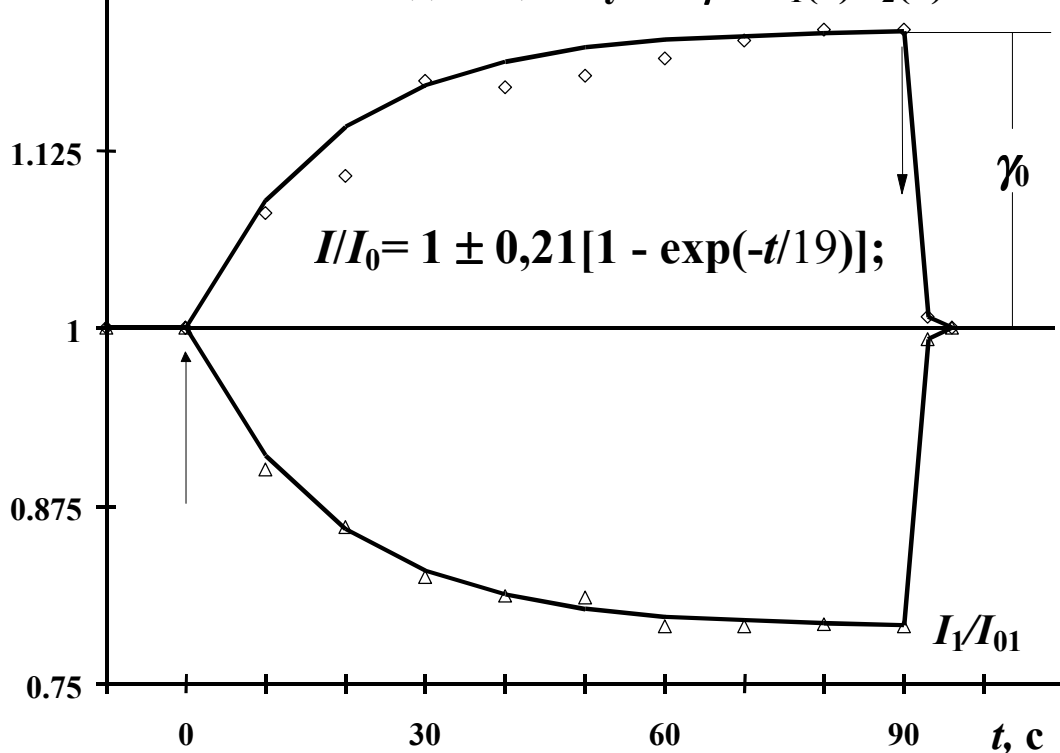
# Фоторефрактивный эффект

Усиление несущего  
информацию луча  $I_2$   
опорным лучом  $I_1$



Фотомодифицированный полигидроксиаминоэфир,  
 $I_2/I_{02}$  толщина слоя 20 мкм,  $E_0 = 26$  В/мкм

Отношение падающих лучей  $\beta = I_1(0)/I_2(0) = 1$



**Коэффициенты усиления сигнального луча при различных  $E_0$**

$$\Gamma(647) = L^{-1} \ln[\gamma_0 \beta / (1 + \beta - \gamma_0)]$$

$L$  - оптический путь сигнального луча в слое.

$\Gamma - \alpha$  полезное усиление

$\alpha(647) = 66 \text{ см}^{-1}$  коэффициент поглощения

дифракционная эффективность  $\eta\% = 100 \times \sin^2(\Gamma L / 2)$

$E_0, \text{ В/мкм}$	$\gamma_0$	$\Gamma L$	$\eta\%$	$\Gamma, \text{ см}^{-1}$	$\Gamma - \alpha, \text{ см}^{-1}$
5,2	1,05	0,10	0,42	49	-17
10,3	1,09	0,18	0,85	80	14
15,5	1,13	0,26	1	107	41
26	1,21	0,45	5	183	117

Композит ПВК и этилкарбазола с тринитрофлуореноном и нелинейным хромофором 2,5- диметил-4-(*n*-нитрофенилазо)анизолом

$$\alpha(675 \text{ нм}) = 13 \text{ см}^{-1}$$

$$\Gamma - \alpha = 207 \text{ см}^{-1} \quad E_0 = 90 \text{ В/мкм}$$

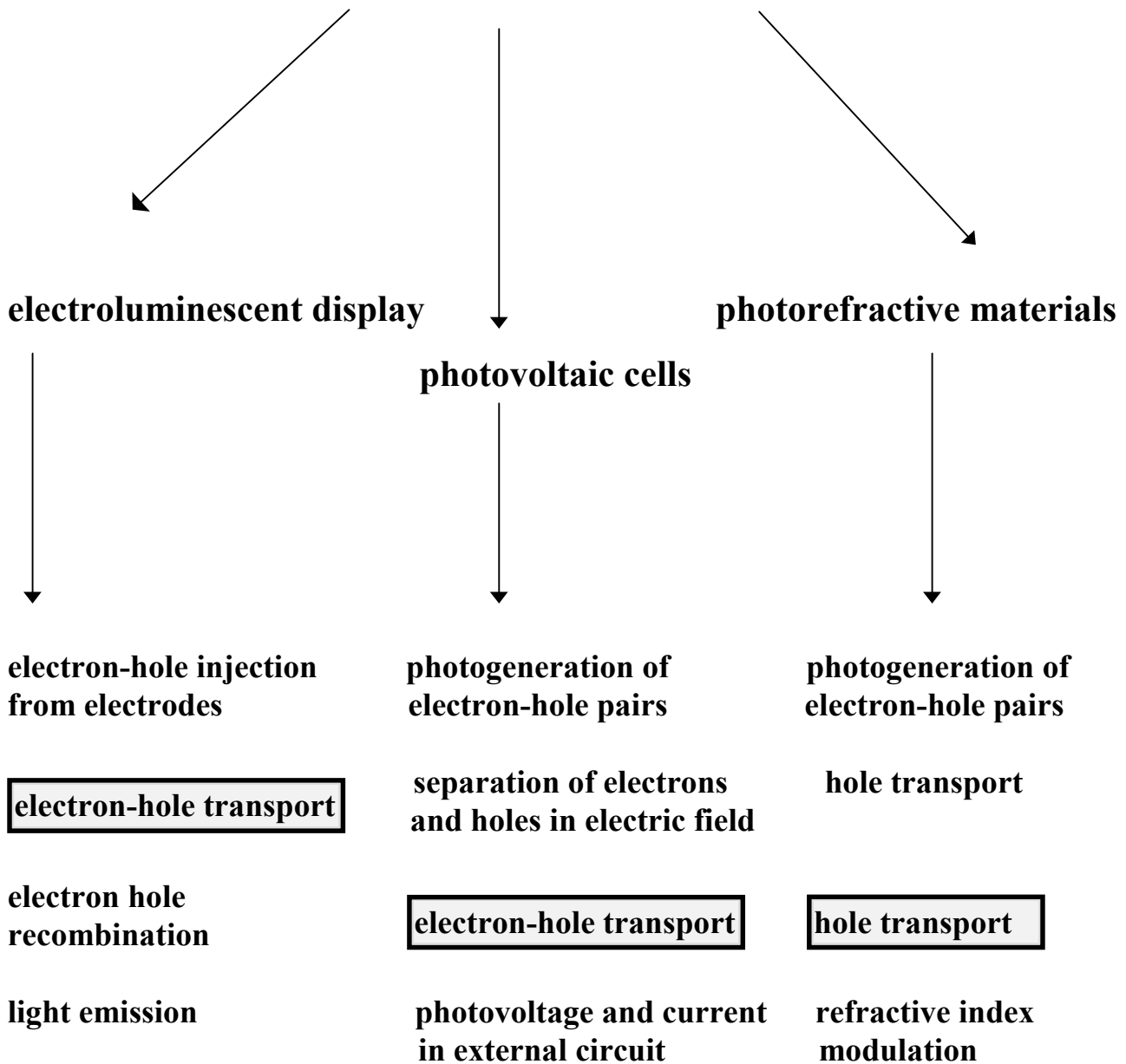
$$\Gamma < \alpha \quad \text{при } E_0 < 35 \text{ В/мкм}$$

Неорганические кристаллы

Ниобаты  $\text{KNbO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$  (633 нм)  $\Gamma = 10 \text{ см}^{-1}$ ,

$\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (488 нм)  $\Gamma = 50 \text{ см}^{-1}$

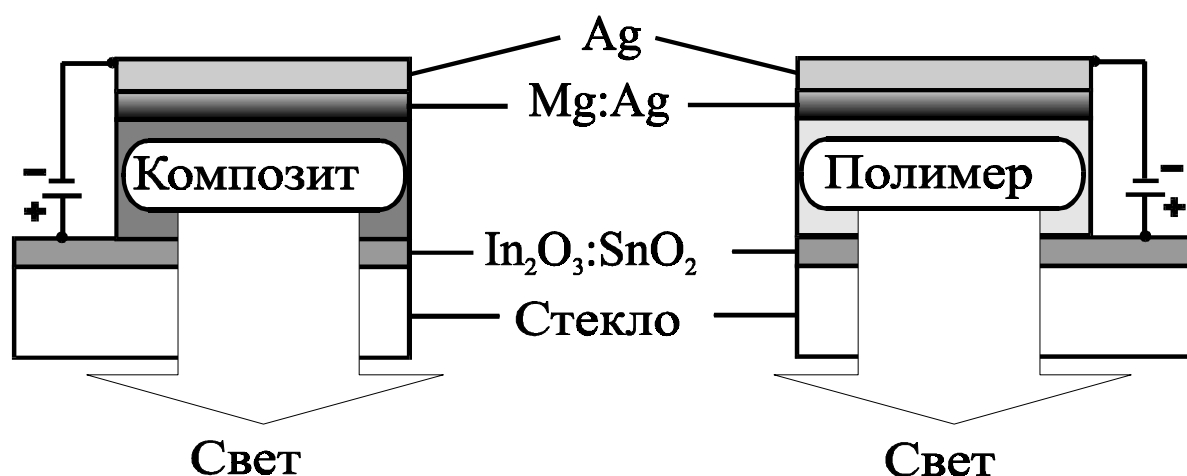
**MULTIFUNCTIONAL POLYMERS**



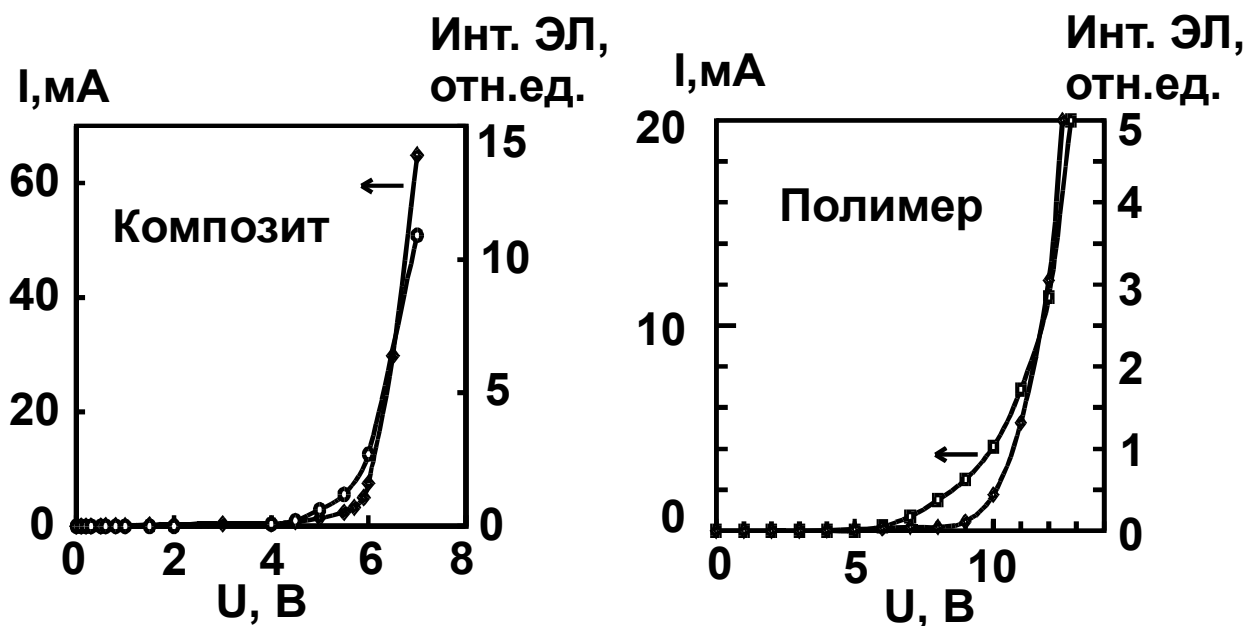
# Структура J-агрегатов



# Схема устройства ЭЛ-ячеек

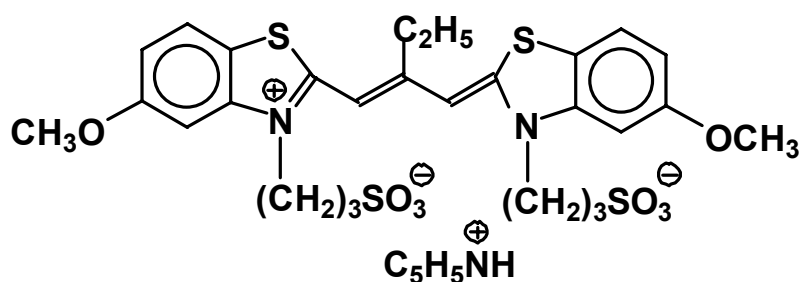


# Вольт-амперные и яркостные характеристики

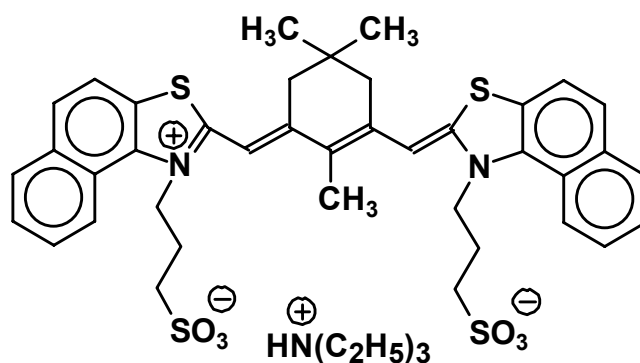


## Химическое строение ЦК

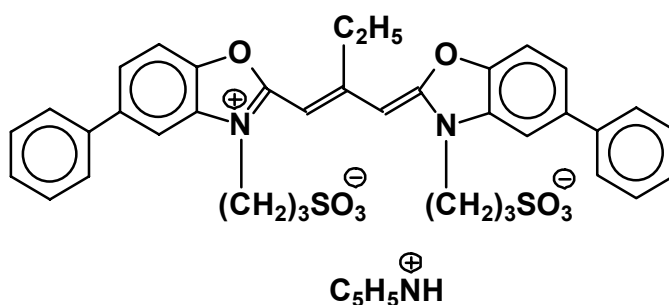
ЦК-1



ЦК-2



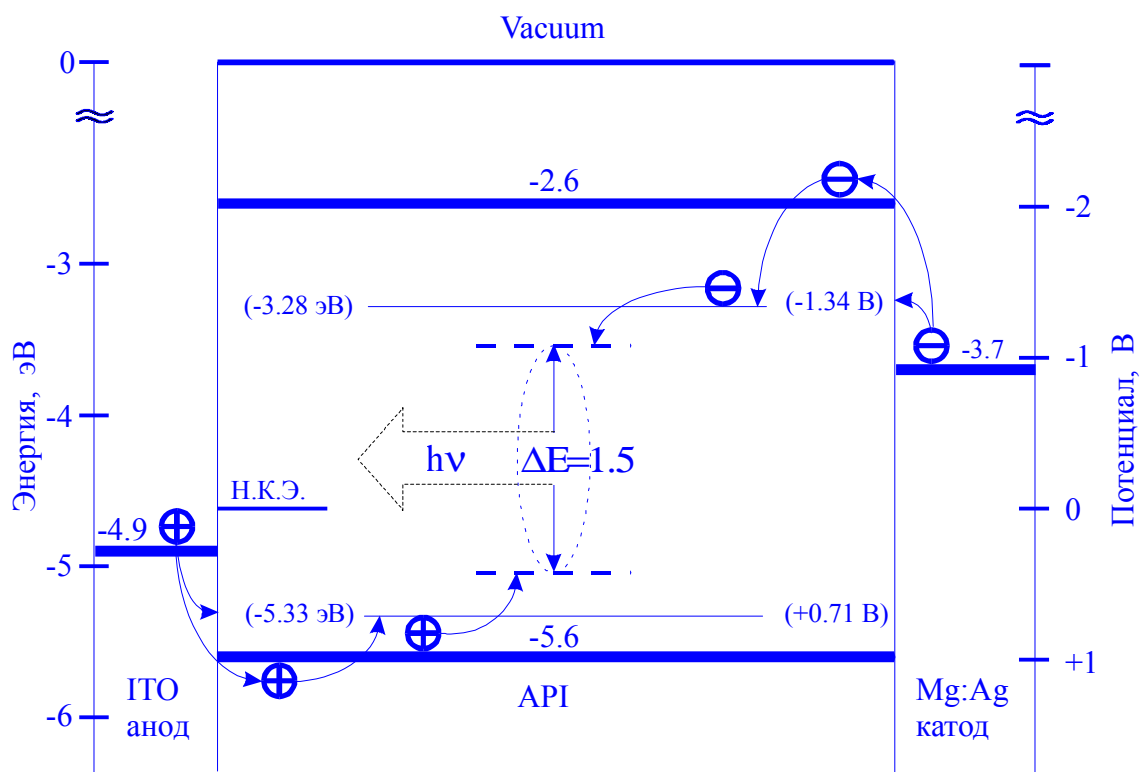
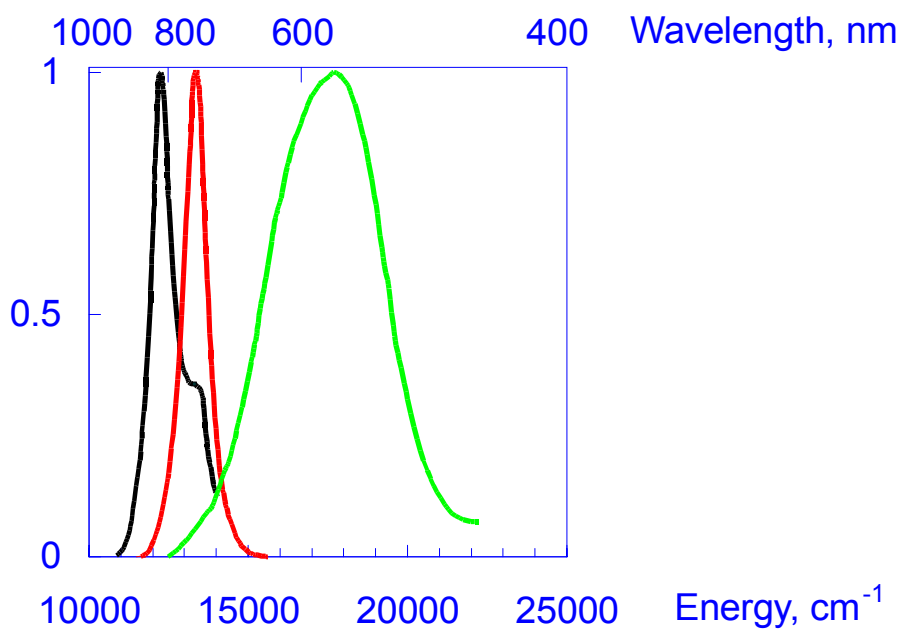
ЦК-3



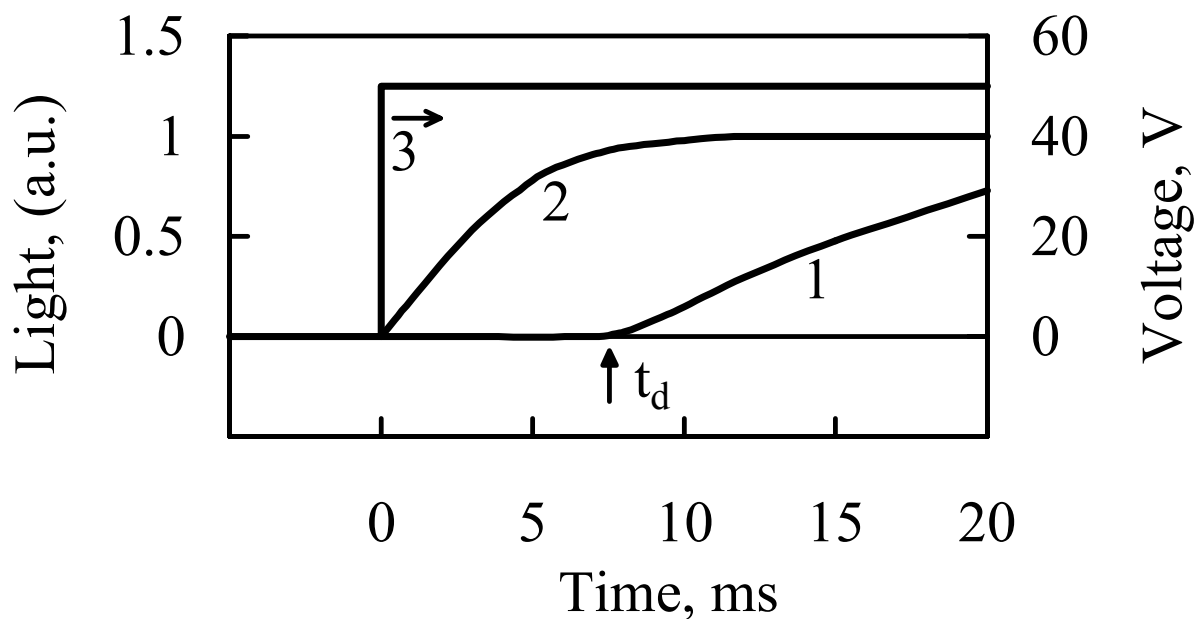
Окислительно-восстановительные потенциалы  
полуволны и максимумы спектров ФЛ и ЭЛ цианиновых  
красителей

Краситель	$E_{1/2}^{\text{red}}$ , В	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ , В	$\lambda_{\text{макс}}$ ЭЛ, нм	$\lambda_{\text{макс}}$ ФЛ, нм
ЦК-1	-1.32	+0.68	617 и 675	610 и 665
ЦК-2	-1.24	+0.43	748 и 815	735 и 780
ЦК-3	-1.40	+0.94	573	560

# Электролюминесценция J- агрегатов



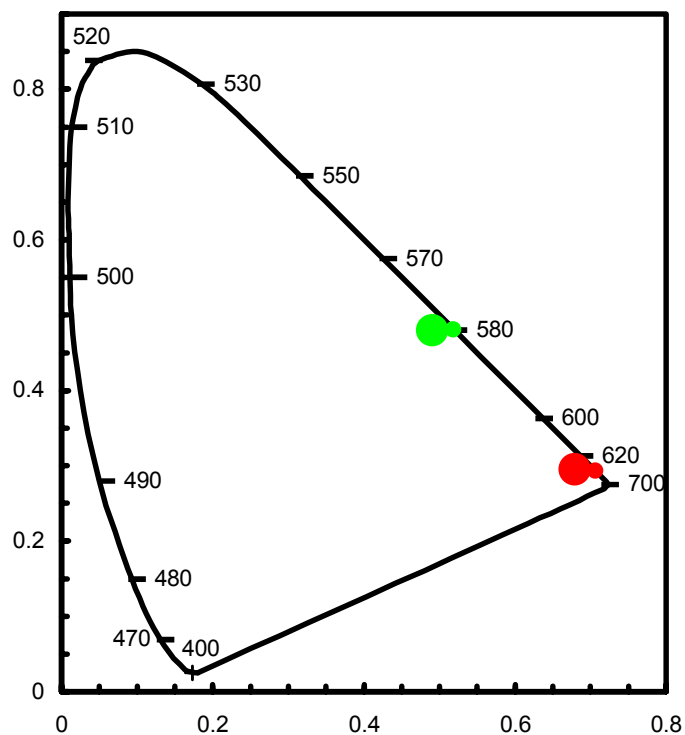
## EL operational characteristics.



EL operational characteristics for the LEDs based on API (curve 1) and API/ J-aggregate (curve 2) layers upon application of a rectangular voltage pulse of 100  $\mu$ s duration (curve 3).



## CIE CHROMATICITY DIAGRAM



The CIE color coordinates of the EL spectra of ITO/polymer-J-aggregates/ Mg devices:

- - red - cyanine dye with sulfur heteroatom
- - green-yellow - cyanine dye with oxygen heteroatom

## Top Characteristics of the Light Emission Devices

1. Colour: red, green, blue and white

narrow lines (monochromatic 700 546, 436 nm  $\Rightarrow$  microcavities,  $J$  - aggregates)

2. External efficiency  $\eta = P_{\text{light}}/P_{\text{el}} = rh\nu/eV$

$P_{\text{el}} = IV$ ,  $P_{\text{light}} = nh\nu/e$ ,  $n$  - photon flow,  $r$  - quantum efficiency, *photon/electron*

As result of electron-hole recombination 25% singlet excitons and 75% triplet excitons are formed, 80% of light produced by the emitter is trapped inside the device due to total internal reflection. If quantum yield of singlet exciton emission is equal to 1,  $\lambda = 490$  nm,  $V = 4$  V

$r_{\text{lim}} = 0.2 \times 25 \% = 5 \%$ .  $\eta_{\text{lim}} = 5 \times 2.5/4 \approx 3 \%$ .

$r \Rightarrow$  microcavities, chain orientation in EL polymer layers, singlet exciton formation in a result of triplet-triplet exciton annihilation.

$V \Rightarrow$  low work function of cathode, multilayer structures.

3. Brightness:  $B_{\text{lim}} = 15000 \text{ cd/m}^2$ ,

$B \Rightarrow$  high  $\eta$ , high charge carrier mobility, thermostable polymers.

4. Lifetime of light emitting devices

A simple encapsulation technique increases the lifetime by a factor exceeding 100.

$\tau_{\text{lim}} = 10000 \text{ h}$

$r \Rightarrow$  incapsulation, thermostable polymers.

## Литература

1. А.В. Ванников, А.Д. Гришина, С.В. Новиков. “Электронный транспорт и электролюминесценция в полимерных слоях.” *Успехи химии* 63(2) (1994) 107.
2. A.V.Vannikov, A.R.Tameev, E.I.Mal'tsev, G.H.W. Milburn, A.J. Shand, A.R. Werninck, J. Wright. “A study of hole mobility in diaryldiacetylenes.” *Synth. Met.*, 78 (1996) 79.
3. A.R.Tameev, A.A.Kozlov, A.V.Vannikov. “Influence of transport site alignment on electron and hole mobilities in polymer films.” *Chem. Phys. Lett.*, 294 (1998) 605.
4. A.R.Tameev, A.A.Kozlov, A.V.Vannikov, E.V.Lunina, V.I.Berendyaev, B.V.Kotov. “Charge carrier transport in polyimides based on 9,10-bis(p-aminophenyl)anthracene.” *Polymer International*, 47 (1998) 198.
5. A.R.Tameev, A.A.Kozlov, A.V.Vannikov. “Influence of Transport Site Structure on Charge Carrier Mobility in Polymer Systems” *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 324 (1998) 183.
6. A.R. Tameev, Z. He, G.H.W. Milburn, A.A. Kozlov, A.V. Vannikov, A. Danel and P. Tomasik. “Electron drift mobility in pyrazolo[3,4-b]quinoline doped polystyrene layers” *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 322.
7. А.Р.Тамеев, Е.Б.Хайлова, А.В.Ванников. “Фотохимическая сенсбилизация фото-преобразователя на основе полигидроксиаминэфира.” *Высокомолек. соед. Сер. Б*, 39 (1997) 127.
8. А.В.Ванников, А.Р.Тамеев, А.А.Козлов. “Влияние ориентационной упорядоченности транспортных центров на электронную подвижность в полимерных пленках.” *Высокомолек. соед. Сер.А*, 40 (1998) 1164.
9. S.V. Novikov and A.V. Vannikov, *Cluster structure in distribution of electrostatic potential in lattice of randomly oriented dipoles*, *J. Phys. Chem.* **99**, 14573 (1995). S. V. Novikov, D. H. Dunlap, V. M. Kenkre, P. E. Parris, and A. V. Vannikov, *Essential role of correlations in governing charge transport in disordered organic materials*, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4472 (1998).
10. S. V. Novikov, D. H. Dunlap, and V. M. Kenkre, *Charge carrier transport in disordered organic materials: dipoles, quadrupoles, traps, and all that*, *Proc. SPIE*, **3471**, 181 (1998).
11. S. V. Novikov, *Transport properties of finite organic matrices containing charged particles: transport layer between metallic electrodes*, *Proc. SPIE*, (2000).
12. А.В. Ванников, А.Д. Гришина, Р.Б. Рихвальский, А.Т. Пономаренко. “Генерация второй гармоники лазерного излучения в нецентросимметричных полимерные системах.” *Успехи химии*. 67(6) (1998) 507.

13. А.Д. Гришина, Л.Я. Перешивко, Т.В. Кривенко, В.В. Савельев, Л.И. Костенко, А.В. Анিকেев, А.В. Ванников. “Фотохимическое формирование в полимерном слое изображения с нелинейными оптическими свойствами второго порядка.” Химия высоких энергий. 33 (1999) 125.
14. А.В. Ванников, А.Д. Гришина, Л.Я. Перешивко, Т.В. Кривенко, В.В. Савельев, Л.И. Костенко, R.W. Rychwalski. “Генерация второй гармоники в полиметилметакрилате и смесях полиэтиленоксид-полиметилметакрилат, содержащих нецентросимметричные хромофоры.” Высокомолек. соед.: А., 47(2) (2000) 282.
15. А.Д. Grishina, L.Ya. Pereshivko, T.V. Krivenko, V.V. Savel'ev, J. Vernel, R.W. Rychwalski and A.V. Vannikov. “Effect of Structure on Second Harmonic Generation in Molecularly-Doped Poly(ethylene oxide)/atactic-Poly(methyl methacrylate) Blends.” Polymer, 42(11) (2001) 4837.
16. А.В. Ванников, А.Д. Гришина, Л.Я. Перешивко, Т.В. Кривенко, В.В. Савельев, Л.И. Костенко, R.W. Rychwalski. “Фотохимическое получение фоторефрактивных полимерных сред.” Высокомолек. соед.: А, 43(6) (2001)
17. E.I. Mal'tsev, M.A. Brusentseva, V.I. Berendyaev, V.A. Kolesnikov, B.V. Kotov, A.V. Vannikov. “Bright blue-green electroluminescence from aromatic polyimides.” Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 3480.
18. E.I. Mal'tsev, D.A. Lypenko, B.I. Shapiro, M.A. Brusentseva, G.H.W. Milburn, J. Wright, A. Hendriksen, Berendyaev, B.V. Kotov, A.V. Vannikov. “Electroluminescence of polymer/J-aggregate composites.” Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 1896.
19. E.I. Mal'tsev, M.A. Brusentseva, D.A. Lypenko, V.I. Berendyaev, V.A. Kolesnikov, B.V. Kotov, A.V. Vannikov. “Electroluminescent properties of anthracene-containing polyimides.” Polym. Adv. Tech. 11 (2000) 325
20. Е.И. Мальцев, Д.А. Лыпенко, Б.И. Шапиро, G.H.W. Milburn, J. Wright, М.А. Брусенцева, Б.В. Котов, А.В. Ванников. “Электролюминесценция композитов на основе полиимидов, содержащих нанокристаллическую фазу J-агрегатов.” Высокомолек. соед.: Сер.А, 42 (2000) 299.