

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. Ломоносова

---

Уточникова Валентина Владимировна

**методическая разработка  
к спецкурсу**

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ**  
**органических соединений**



Москва

Рекомендовано Методической комиссией  
Химического факультета и  
Факультета наук о материалах МГУ  
в качестве учебного пособия  
для студентов старших курсов в 2014 г

# **Оглавление**

<i>Список обозначений и сокращений</i> .....	4
<i>Введение</i> .....	5
<i>1. Свет и источники света</i> .....	6
1.1 Человеческое цветовосприятие .....	6
1.2 Формирование цвета .....	8
1.3 Цветовая температура .....	10
1.4 Параметры сравнения разных источников света .....	12
<i>2. Особенности фотолюминесценции органических соединений</i> .....	14
2.1 Особенности фотолюминесценции органических соединений .....	14
2.2. Особенности фотолюминесценции соединений лантанидов .....	23
2.3 Измерение и анализ люминесцентных свойств органических соединений .....	30
<i>4. Органические светоизлучающие диоды (OLED)</i> .....	40
3.1. Возбужденное состояние в OLED .....	41
3.2. Инжекция и транспорт носителей заряда .....	43
3.3. Выход света из устройства .....	46
3.4. Материалы эмиссионных слоев .....	47
<i>5. Список литературы</i> .....	50

# Список обозначений и сокращений

<b>КС</b>	координационное соединение
<b>КЧ</b>	координационное число
<b>РЛК</b>	разнолигандный комплекс
<b>Ln<sup>III</sup>, РЗЭ</b>	лантанид, редкоземельный элемент
<b>ЭЛ, EL</b>	электролюминесценция
<b>ФЛ, PL</b>	фотолюминесценция
<b>ОСИД, OLED</b>	органическое электролюминесцентное устройство (organic light emitting device)
<b>НОМО</b>	высшая занятая молекулярная орбиталь (Highest Occupied Molecular Orbital)
<b>LUMO</b>	низшая свободная молекулярная орбиталь (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
<b>ETL</b>	слой с электронной проводимостью (electron transport layer)
<b>HTL</b>	слой с дырочной проводимостью (hole transport layer)
<b>E<sub>F</sub></b>	энергия Ферми
<b>S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub></b>	основное и первое возбужденное синглетное состояние
<b>T<sub>1</sub></b>	триплетное состояние
<b>LC</b>	перенос заряда с лиганда на лиганд
<b>MC</b>	перенос заряда с металла на металл
<b>MLCT</b>	перенос заряда с металла на лиганд
<b>LMCT</b>	перенос заряда с лиганда на металл
<b>IC</b>	внутренняя конверсия
<b>ISC</b>	внутрисистемный перенос
<b>Q<sub>отн.</sub></b>	относительный квантовый выход
<b>Q<sub>абс.</sub></b>	абсолютный квантовый выход
<b>Q<sub>L</sub><sup>Ln</sup></b>	квантовый выход люминесценции при непрямом (через лиганд) возбуждении иона лантанида
<b>Q<sub>Ln</sub><sup>Ln</sup></b>	внутренний квантовый выход при прямом (непосредственном) возбуждении иона лантанида
<b>τ<sub>набл.</sub></b>	наблюдаемое время жизни возбужденного состояния
<b>ВАХ</b>	вольтамперная характеристика
<b>AFM</b>	атомно-силовая микроскопия

# Введение

Данное издание представляет собой методическую разработку к одноименному спецкурсу, читаемому автором для студентов старших курсов химических специальностей МГУ имени М.В. Ломоносова. Как методическая разработка, так и сам курс ставит своей целью изложить особенности люминесценции органических, металл-неорганических и координационных соединений, а также связанные с этим практические вопросы.

Так, в первом разделе, озаглавленном «Свет и источники света», приводится сравнение существующих источников света, среди которых важное место занимают те, излучение которых основано на процессе люминесценции. Приводится определение основных параметров источников света, на оптимизацию которых и направлено развитие материалов – в том числе люминесцентных – для этих устройств. Для определения этих параметров необходимо также изложить и основы цветовосприятия основного потребителя источников света – человека.

Во втором разделе «Особенности фотолюминесценции органических соединений» рассмотрены не только органические, но и координационные и металл-органические соединения, особенности фотолюминесценции которых весьма схожи. В терминах молекулярных орбиталей рассмотрены основные процессы, способствующие и препятствующие люминесценции. Детально рассмотрены координационные соединения лантанидов, обладающих уникальной металл-центрированной люминесценцией.

Отдельно рассмотрены особенности измерения люминесцентных характеристик: спектров люминесценции и возбуждения, времен жизни возбужденного состояния и квантового выхода. Акцент сделан не только на получении, но и на анализе полученных данных.

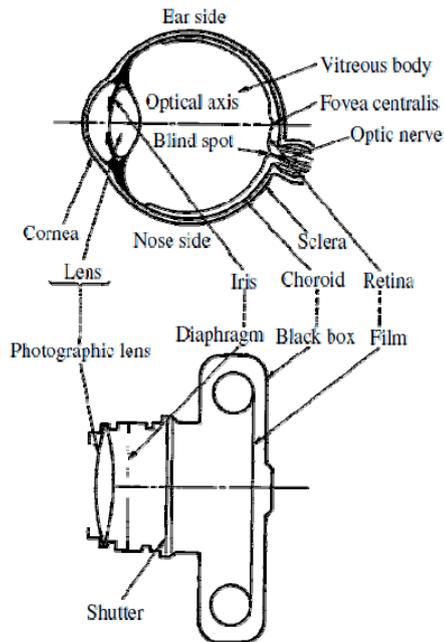
Третий раздел «Органические светоизлучающие диоды» рассматривает особенности электролюминесценции органических соединений. Его наличие связано с тем, что электролюминесценция является вторым после фотолюминесценции наиболее распространенным применением люминесцентных соединений. Кроме особенностей фотовозбуждения рассмотрены и другие параметры, влияющие на эффективность работы органических светодиодов.

# 1. Свет и источники света

## 1.1 Человеческое цветовосприятие

Пожалуй, с самого момента изобретения колеса и даже с того времени, когда человек научился добывать огонь трением, фундаментальная наука существует неразрывно от прикладной. Именно поэтому основной акцент при изучении люминесценции делается именно на излучении в видимом диапазоне спектра: говоря «видимый», мы негласно подразумеваем «видимый здоровым человеческим глазом». Более формально под видимым диапазоном разные источники подразумевают область от 400...700 нм до 380...800 нм. Именно в этой области интенсивность солнечного спектра максимальна, и это не случайно: за миллионы лет развития наш глаз эволюционировал так, чтобы детектировать свет именно тех длин волн, интенсивность которых в спектре основного источника естественного освещения – солнца – максимальна.

Прежде чем сравнивать различные источники света, рассмотрим механизм детектирования и обработки светового сигнала самым важным для нас оптическим прибором – человеческим глазом. Свет, падающий в глаз, вызывает фотохимические реакции в сетчатке, которая соответствует фотопленке. Нервный импульс, генерируемый в результате этой реакции, передается в мозг, генерируя зрительный сигнал. Сетчатка охватывает около двух третей внутренней поверхности глазного яблока и представляет собой прозрачную пленку толщиной около 0,3 мм, со сложной структурой, включающей несколько типов клеток. Падающий свет попадает на сетчатку, как указано на рисунке, и достигает светочувствительного нейроэпителиального слоя. Оптический нерв, который расположен в передней части нейроэпителиального слоя, выполняет обработку сигнала.



За восприятие цвета у нас отвечает два типа светочувствительных клеток - фоторецепторов: высоко чувствительные *палочки*, отвечающие за черно-белое, ночное зрение, и менее чувствительные *колбочки*, отвечающие за цветное, дневное зрение. В отличие от большинства животных, у которых существует два типа колбочек, чувствительных к синему и красному цвету, у приматов из-за перехода к дневному образу жизни в результате мутации появился третий тип колбочек, чувствительных к зеленому цвету. Нормализованные спектры светочувствительности этих трех типов колбочек показаны на Рис. 1а. При этом интересно, что максимум кривой чувствительности палочек смещен относительно максимума кривой суммарной чувствительности колбочек в синюю область (Рис. 1б) – именно поэтому в темноте лучше видны синие предметы.

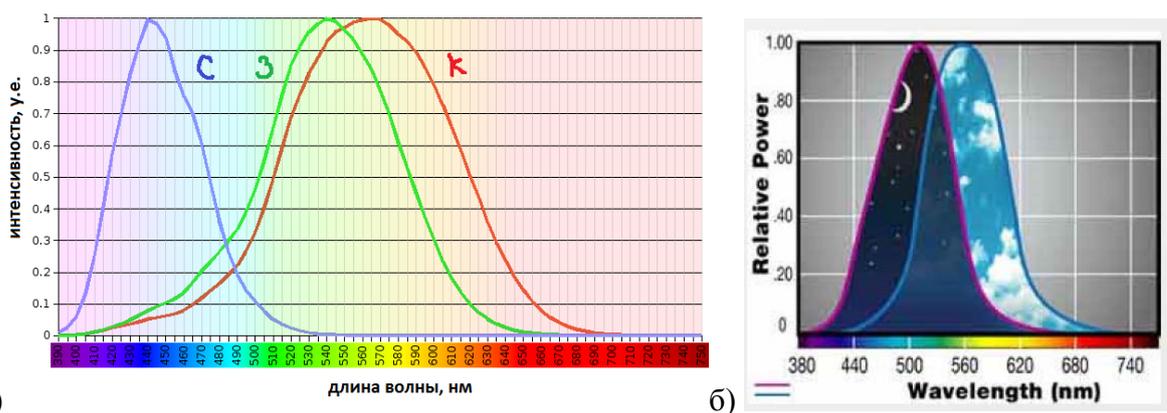
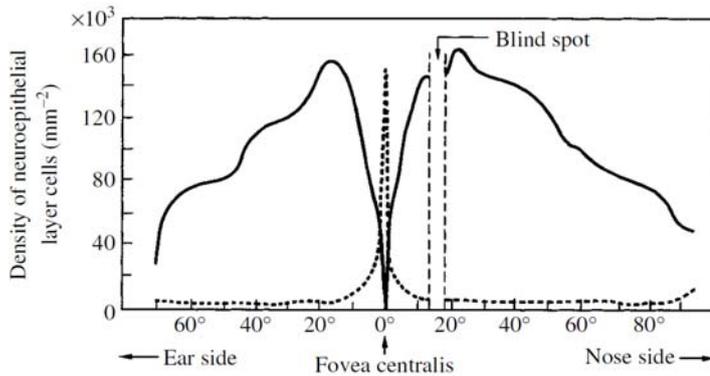


Рис. 1 а) Спектры чувствительности колбочек (С - синий, З - зеленый, К - красный) и б) кривая чувствительности палочек (фиолетовая кривая) и кривая суммарной чувствительности колбочек (синяя кривая)

Наличие трех типов фоторецепторов приводит к трехкомпонентной системе человеческого зрения, причем, поскольку кривые их чувствительности перекрываются,

свет различного спектрального состава может вызывать ощущение одинакового цвета. Это явление называется метамерией. Еще одним важным свойством человеческого зрения является время сбора информации, которое у разных животных различно. У человека оно составляет 20 мс, что должно быть учтено при создании дисплеев, картинка на которых для появления эффекта непрерывного изображения должна сменяться не реже одного раза каждые 20 мс.



**Рис. 2** Распределение палочек (сплошная линия) и колбочек (пунктирная линия)

Осталось отметить, что распределение нейроэпителиальных клеток в сетчатке неравномерно (Рис. 2). Колбочки сосредоточены в окрестности оптической оси в центральной ямке. Центральная ямка – это узкая область сетчатки, около 1,5 мм в диаметре, в которой расположено примерно 100000-150000 колбочек, поэтому максимальное разрешение достигается именно в этой узкой области. В отличие от колбочек, палочки практически отсутствуют в непосредственной близости от центральной ямки и распределены в широкой области сетчатки. Поскольку в темноте за зрение отвечают палочки, а не колбочки, звезды ночью более четко видны, если слегка сощурить глаза. Кроме того, поскольку в той части сетчатки, где проходит зрительный нерв, светочувствительные клетки отсутствуют, эта часть не может воспринимать свет и называется слепым пятном. Слепое пятно находится под углом 15° от оптической оси и составляет около 5° в ширину.

## 1.2 Формирование цвета

Вернемся к системе формирования цвета человеческим глазом. Есть два способа формирования цвета: *аддитивный*, при котором происходит сложение цветов непосредственно излучающих объектов, и *субтрактивный*, при котором происходит вычитание определенных цветов из отраженного белого света. Субтрактивная система формирования цвета используется, например, при работе красных стоп-сигналов в старых автомобилях: красное стекло, за которым находится лампочка – источник белого света,

является фильтром, который поглощает остальную часть спектра, пропуская только красный свет. Так же работают и жидкокристаллические мониторы: перед источником непрерывного спектра находится матрица жидкокристаллических фильтров, которые поглощают свет различных длин волн в зависимости от подаваемого напряжения. Формирование света с помощью аддитивной системы используется, например, в светодиодных лампах, которые будут более подробно обсуждены в следующем разделе. В таких лампах восприятие белого света обеспечивается смешением синего цвета от люминесценции полупроводникового кристалла и желтого цвета от люминесценции порошкового люминофора широкого спектра.

Математически это можно описать с помощью цветовой модели, основной функцией которой является количественное сравнение различных цветов. В основу этой модели легло определение трех – по числу типов колбочек – функций цветового соответствия, с помощью которых путем умножения на них спектра источника света можно получить трехкомпонентный вектор, описывающий детектируемый глазом цвет. В колориметрии данные функции принято называть *функциями цветового соответствия* (англ. *color matching functions*) (Рис. 3а). Эти функции были экспериментально определены на основе проведенных в конце 1920-х – начале 1930-х годов Дэвидом Райтом и Джоном Гилдом экспериментов.

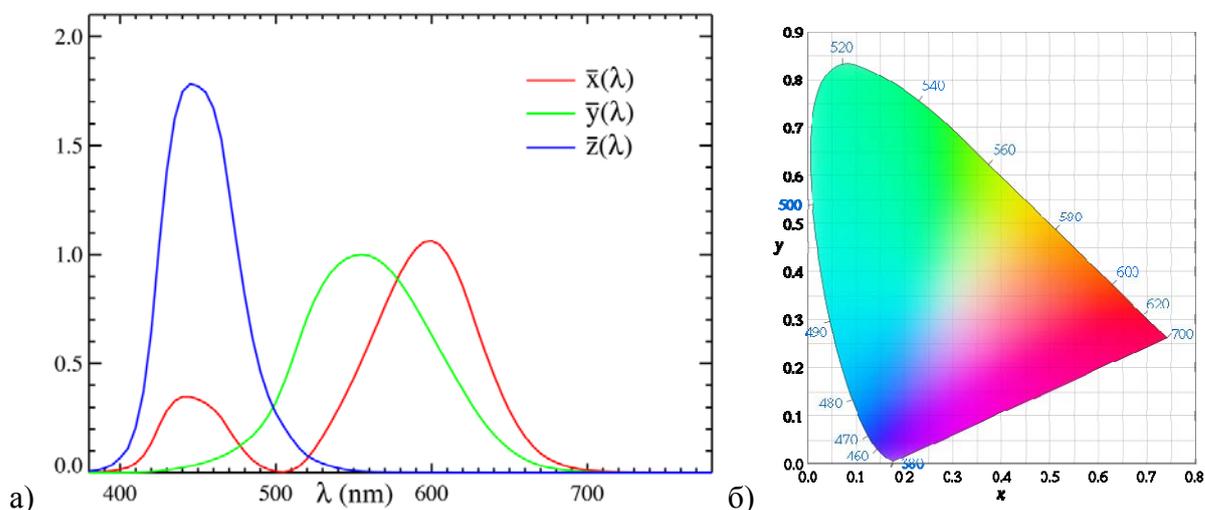


Рис. 3 а) Функции цветового соответствия Стандартного колориметрического наблюдателя, определённые комитетом CIE в 1931 году на диапазоне длин волн от 380 до 780 нм (с 5 нм интервалом) и б)

Чтобы определить компоненты вектора детектируемого света, спектр источника ( $S(\lambda)$ ) следует по очереди умножить на каждую из функций цветового соответствия ( $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$ ) с последующей нормировкой:

$$\begin{cases} X = K \cdot \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} \bar{x}(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot d\lambda \\ Y = K \cdot \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} \bar{y}(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot d\lambda \\ Z = K \cdot \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} \bar{z}(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot d\lambda \end{cases}$$

Полученные значения определяют координаты цветового вектора в трехмерном пространстве, однако удобнее задавать значение цвета через *светлоту*  $Y$  и две координаты  $x$  и  $y$ , определенные следующим образом:

$$x = X/(X + Y + Z),$$

$$y = Y/(X + Y + Z)$$

Цвет, соответствующий координатам  $x$  и  $y$ , определяется с использованием хроматической диаграммы (Рис. 3б). Огибающей фигуры, представленной на рисунке, является шкала длин волн видимого света. Таким образом, каждой точке, лежащей на огибающей, соответствует монохроматический источник с определенной длиной волны. С использованием этой диаграммы аддитивная система формирования цвета выглядит следующим образом. Свет, испущенный двумя монохроматическими источниками с длинами волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  с интенсивностями  $I_1$  и  $I_2$ , будет воспринят глазом как цвет, координаты которого расположены в точке, разделяющей отрезок, соединяющий точки  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , в соотношении  $I_1:I_2$ .

Важно отметить, что определение кривых для этой модели условно, поскольку при ее построении был изначально заложен субъективный момент. Полученные данные основаны на опросе некоторого количества реципиентов, которых просили, в том числе, определить, имеют ли два источника света одинаковую яркость, даже если эти источники абсолютно разного цвета. Несмотря на это, такая модель является чрезвычайно полезной и широко используется.

### 1.3 Цветовая температура

Еще одной важной характеристикой белого света является *цветовая температура*. Чтобы понять, что это такое, рассмотрим первый источник освещения – тепловое излучение. К нему можно отнести и солнечный свет, и горение костра, и свет, излучаемый лампой накаливания. Известно, что интенсивность теплового излучения абсолютно черного тела зависит от температуры и определяется законом Планка:

$$I(\nu) = \frac{2 h \nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Табл. 1 Шкала цветовых температур распространённых источников света

Температура	Явление
800 К	начало видимого темно-красного свечения раскалённых тел;
1500-2000 К	свет пламени свечи;
2000 К	натриевая лампа высокого давления;
2200 К	лампа накаливания 40 Вт;
2680 К	лампа накаливания 60 Вт;
2800 К	лампа накаливания 100 Вт (вакуумная лампа);
2800-2854 К	газонаполненные лампы накаливания с вольфрамовой спиралью;
3000 К	лампа накаливания 200 Вт, галогенная лампа;
3200-3250 К	типичные киносъёмочные лампы;
3400 К	солнце у горизонта;
3800 К	лампы, использующиеся для подсветки мясных продуктов в магазине (имеют повышенное содержание красного цвета в спектре);
4200 К	лампа дневного света;
4300-4500 К	утреннее солнце и солнце в обеденное время;
4500-5000 К	ксеноновая дуговая лампа, электрическая дуга;
5000 К	солнце в полдень;
5500 К	облака в полдень;
5500-5600 К	фотовспышка;
5600-7000 К	лампа дневного света;
6200 К	близкий к дневному свет;
6500 К	стандартный источник дневного белого света, близкий к полуденному солнечному свету;
6500-7500 К	облачность;
7500 К	дневной свет, с большой долей рассеянного от чистого голубого неба;
7500-8500 К	сумерки;
9500 К	синее безоблачное небо на северной стороне перед восходом Солнца;
10 000 К	источник света с «бесконечной температурой», используемый в риф-аквариумах (актиниевый оттенок голубого цвета);
15 000 К	ясное голубое небо в зимнюю пору;
20 000 К	синее небо в полярных широтах;



**излучения**  $D_e$  – это нормировка потока на единицу поверхности, и **спектральная плотность**  $L_e$  – это плотность излучения на единицу длины волны. Полезным бывает использование величин, зависящих от чувствительности глаза, поскольку, известно, что два источника с одинаковым потоком зеленого и синего света, соответственно, воспринимаются глазом по-разному: зеленый цвет воспринимается заметно ярче. Таковыми величинами являются **световой поток**  $\Phi$  – величина, полученная путем интегрирования потока  $\Phi_e$  по световой чувствительности человеческого глаза, **яркость**  $L$  – сила света на единицу поверхности, **сила света**  $I$  – световой поток, нормированный на пространственный угол, и **освещенность**  $E$  – световой поток на единицу поверхности. Кроме того, фотометрические параметры принято подразделять на интегральные, такие как освещенность и световой поток, и угловые, такие как сила света и яркость. Определения и единицы измерения описанных фотометрических величин приведены в Табл. 2.

Табл. 2 Определение фотометрических величин

Величина	Определение	Единица измерения
поток	$\Phi_e = dW/dt$	[Дж/с=Вт]
плотность излучения	$D_e = d\Phi_e/dA$	[Вт/м <sup>2</sup> ]
спектральная плотность	$L_e = dD_e/d\lambda$	[Вт/м <sup>2</sup> нм]
световой поток	$\Phi = K_{\max} \int_{380}^{780} V(\lambda) \Phi_e(\lambda) d(\lambda)$	[Лм]
сила света	$I = d\Phi/d\Omega$	[Кд]
освещенность	$E = d\Phi/dA$	[люкс = Лм/м <sup>2</sup> ]
яркость	$L = dI/dA \cos\gamma$	[Кд/м <sup>2</sup> ]

## 2. Особенности фотолюминесценции органических соединений

### 2.1 Особенности фотолюминесценции органических соединений

**Люминесценция** – это нетепловое излучение атомами, молекулами, ионами и другими более сложными образованиями в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях электромагнитного спектра, возникающее при переходе этих частиц из возбужденного состояния в основное. Слово “люминесценция” происходит от латинского “*lumen*” (“свет”) и было впервые введено как “*luminescenz*” физиком и историком науки Эйльхардтом Вьедеманом (Eilhardt Wiedemann) в 1888 году для описания “*всех тех явлений, которые обусловлены не только повышением температуры*”. Люминесценция – это “*холодный свет*”, тогда как белое каление – это “*горячий свет*”.

Люминесцирующие соединения можно разделить на три группы:

- атомарные соединения, люминесценция в которых происходит за счет переходов с возбужденных на основные атомные орбитали;
- молекулярные соединения (органические, металл-органические и координационные), где люминесценция обусловлена переходами с возбужденных на невозбужденные молекулярные орбитали, в том числе локализованные на отдельных атомах,
- кристаллические соединения, люминесценция которых является следствием перехода электрона из зоны проводимости в валентную зону или между возбужденными и невозбужденными дефектными уровнями.

Из-за общего механизма люминесценции, в литературе принято, говоря о люминесцентных свойствах, называть органическими и органические, и металл-органические, и координационные соединения (КС). Мы в данной работе будем поступать также. Таким образом, в данном обзоре мы будем рассматривать особенности люминесценции органических соединений с акцентом на координационные соединения РЗЭ.

Основные типы люминесценции можно классифицировать по способу возбуждения (Табл. 3).

При взаимодействии света с веществом основными физическими процессами являются рассеяние и поглощение, в результате последнего из которых молекула переходит в возбужденное состояние.

Табл. 3 Классификация основных типов люминесценции по способу возбуждения [1]

Тип люминесценции	Способ возбуждения
Фотолюминесценция	Поглощение света (фотоны)
Радиолюминесценция	Ионизирующее излучение (рентгеновские лучи, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )
Катодолюминесценция	Катодные лучи (электронный пучок)
Электролюминесценция	Электрическое поле
Термолюминесценция	Нагрев после предварительной передачи энергии (например, радиоактивное излучение)
Хемилюминесценция	Химический процесс (например, окисление)
Биолюминесценция	Биохимический процесс
Триболлюминесценция	Трение и электростатические силы
Сонолюминесценция	Ультразвук

О возбужденном состоянии и его релаксации будем говорить в терминах молекулярных орбиталей, при этом основному состоянию соответствует состояние, при котором электроны заполняют орбитали с наименьшей энергией, а возбужденному – состояние, в котором один или несколько электронов занимают орбиталь выше по энергии. Каждому возбужденному состоянию соответствуют еще два состояния с различными суммарными спинами: синглетное, которое, согласно правилу Хунда, имеет энергию выше средней, и триплетное с меньшей энергией (Рис. 5).

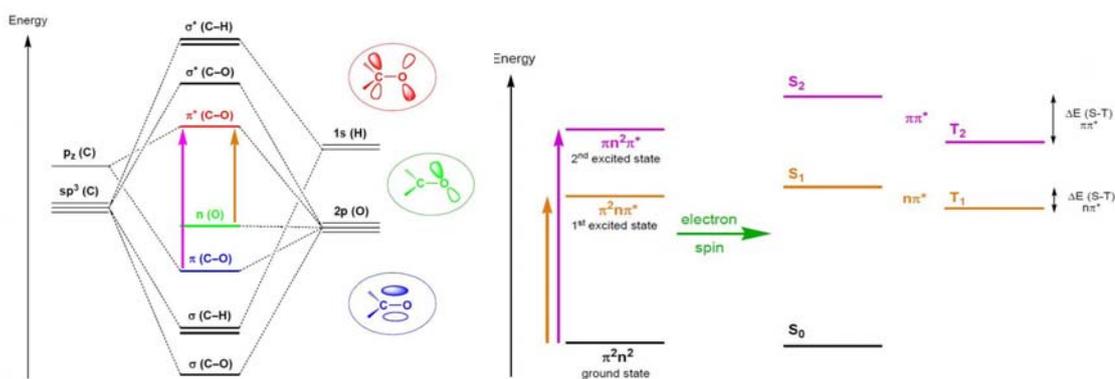


Рис. 5 Образование возбужденных состояний на примере молекулы  $\text{H}_2\text{CO}$  [2]

В случае координационных соединений  $\text{ML}_n$  (M – центральный ион металла, L – лиганд) молекулярные орбитали обычно можно разделить на орбитали с преимущественным вкладом атомных орбиталей металла и молекулярных орбиталей лиганда. Возбуждение, соответствующее переходам между этими орбиталями, мы будем

называть: 1) сосредоточенным на лиганде и обозначать LC (ligand-centered), 2) сосредоточенным на металле - MC (metal-centered), 3) с переносом заряда с металла на лиганд - MLCT (metal-to-ligand charge transfer) и 4) с переносом заряда с лиганда на металл - LMCT (ligand-to-metal charge transfer). В зависимости от пары металл-лиганд низшее возбужденное состояние будет соответствовать одному из этих типов. Так, в комплексах цинка с сопряженными органическими лигандами энергия орбиталей металла слишком высока, и возбуждение сосредоточено на лиганде. В комплексах металлов платиновой группы с аммиаком, напротив, в образовании основного возбужденного состояния участвуют только орбитали металла. В комплексах металлов платиновой группы с органическими сопряженными лигандами возбуждение может происходить по типу MLCT или LMCT в зависимости от лиганда и металла. При этом важно, что разница энергий между триплетным и синглетным состояниями может изменять и упорядочение возбуждений разного типа. Так, разность энергий  $\Delta E(S-T)$  больше в случае «чистых» переходов (MC, LC), чем в случае переходов с переносом заряда (MLCT, LMCT), поэтому возможны ситуации, когда возбуждение определяется одним типом перехода, а последующая люминесценция (релаксация возбужденного состояния за счет излучения кванта света) другим [3].

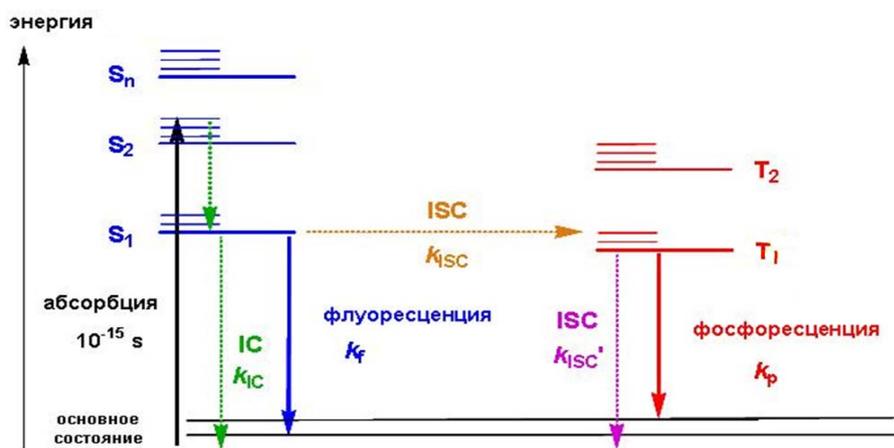
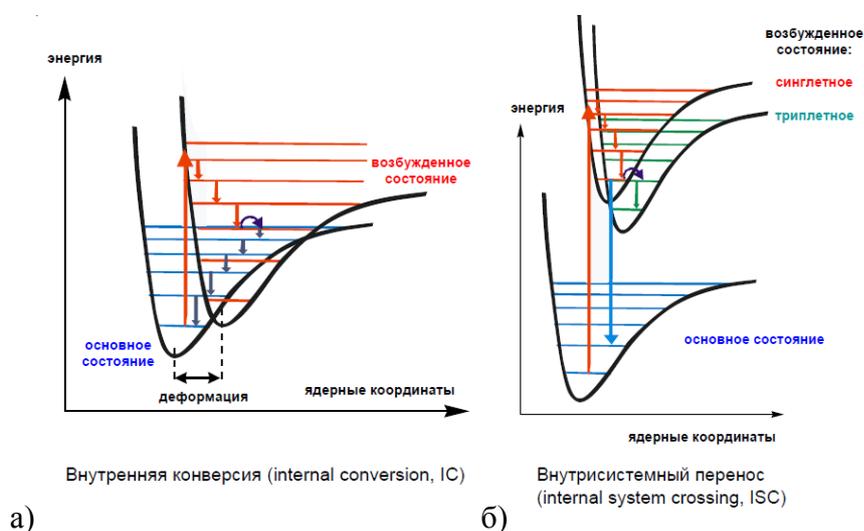


Рис. 6 Диаграмма Яблонского органических соединений [3].  $S_n$  – синглетные состояния,  $T_n$  – триплетные состояния; IC - внутренняя конверсия (internal conversion); ISC - внутрисистемный перенос (intersystem crossing). Символами  $k_{IC}$ ,  $k_f$ ,  $k_{ISC}$ ,  $k_p$ ,  $k_{ISC'}$  обозначены константы скоростей соответствующих процессов. Пунктирными стрелками обозначены процессы колебательной релаксации.

Описанные процессы можно суммировать с помощью диаграммы Яблонского, описывающей люминесценцию органических соединений (Рис. 6). Возбуждение может происходить на любое из возбужденных синглетных состояний, после чего в большинстве случаев происходит безызлучательная релаксация за счет внутренней конверсии (IC) в наинизшее возбужденное состояния  $S_1$ . Это правило называется правилом Каша,

физический принцип которого заключается в том, что скорости безызлучательного перехода между верхними возбужденными состояниями значительно превышают скорость люминесценции с этих состояний, в результате чего только низшее возбужденное состояние способно к люминесценции. Из низшего возбужденного состояния  $S_1$  есть несколько путей релаксации: 1) безызлучательная колебательная релаксация в основное состояние (IC), 2) переход в основное состояние с излучением кванта света - такой переход с сохранением спина называется **флуоресценцией** и 3) за счет внутрисистемного переноса (ISC) - перехода с изменением спина и без изменения энергии - перейти в возбужденное триплетное состояние. Последний переход запрещен по спину. Процессы внутренней конверсии и внутрисистемного переноса показаны на Рис. 7.



**Рис. 7 Процессы внутренней конверсии и внутрисистемного переноса [3]**

С триплетного возбужденного состояния возможна релаксация за счет излучательного перехода с изменением спина – **фосфоресценция** – или процессы дальнейшего переноса энергии (ISC').

Каждый из описанных переходов можно формально рассматривать как химическую реакцию первого порядка. Если мы обозначим рассматриваемое соединение как Q, то переходы из возбужденных состояний можно описать следующими схемами (Табл. 4). Величины, обратные константам соответствующих процессов ( $\tau=1/k$ ), называются характерными временами или временами жизни относительно данных процессов.

**Табл. 4 Схемы, описывающие основные процессы релаксации возбужденных состояний**

№	Процесс	Схема	Константа процесса
1	Флуоресценция	$Q^* \rightarrow Q$	$k_{flu}$
2	Внутренняя конверсия	$Q^* \rightarrow Q$	$k_{IC}$
3	Внутрисистемный перенос	$Q^* \rightarrow Q^{*T}$	$k_{ISC}$

4	Внутренняя конверсия	$Q^{*T} \rightarrow Q$	$k_{IC}$
5	Фосфоресценция	$Q^{*T} \rightarrow Q$	$k_{phos}$
6	Внутрисистемный перенос	$Q^{*T} \rightarrow Q'$	$k_{ISC}$

Как и для любой реакции первого порядка, скорость описанных процессов пропорциональна концентрации (в данном случае – просто количеству частиц) исходного вещества. Так, в случае флуоресценции

$$d[Q^*]/dt = -k_{flu}[Q^*].$$

Решая дифференциальное уравнение, получим

$$[Q^*]=[Q^*]_0 \exp(-t \cdot k_{flu})=[Q^*]_0 \exp(-t/t_0),$$

где  $t_0=1/k_{flu}$  – время жизни возбужденного состояния относительно процесса флуоресценции.

Оценить время жизни возбужденного состояния  $S_1$  относительно всех процессов релаксации можно по формуле  $t'_0=1/(k_{flu}+k_{IC}+k_{ISC})$ . Эту величину можно измерить, поскольку интенсивность люминесценции пропорциональна количеству частиц в возбужденном состоянии:

$$I=I_0 \exp(-t/t'_0),$$

так что значение  $t'_0$  можно получить, измеряя изменение интенсивности люминесценции со временем и аппроксимируя полученную кривую экспоненциальной зависимостью. Точно также время жизни возбужденного триплетного состояния можно получить, измеряя изменение интенсивности люминесценции на длине волны, соответствующей разнице энергий ( $T_1-S_0$ ).

Какие из перечисленных процессов будут наблюдаться в действительности, определяется соотношением констант скоростей этих процессов. Так, флуоресценция будет наблюдаться тогда, когда константа флуоресценции  $k_{flu}$  будет как минимум соизмерима с суммой констант конкурирующих процессов:  $k_{flu} \sim (k_{IC}+k_{ISC})$ . Количественной оценкой эффективности люминесценции является квантовый выход QY, который по определению равен отношению числа излученных квантов света к числу поглощенных. Если каждая молекула способна испустить один квант света и релаксировать по схеме (1) в Табл. 4, то квантовый выход флуоресценции можно выразить как

$$QY=k_{flu}/(k_{flu}+k_{IC}+k_{ISC})=k_{flu} \cdot t'_0.$$

Эта величина будет ненулевой, когда числитель и знаменатель соизмеримы, то есть

$$k_{flu} \sim (k_{flu}+k_{IC}+k_{ISC}) \sim (k_{IC}+k_{ISC}).$$

Точно так же кинетическими причинами определяется и возможность фосфоресценции. Для ее возникновения необходимо выполнение двух независимых условий:

1.  $k_{ISC} \sim (k_{flu} + k_{IC} + k_{ISC}) \sim (k_{flu} + k_{IC})$ , что равносильно возможности протекания процесса внутримолекулярного переноса  $S_1 \rightarrow T_1$ , и
2.  $k_{phos} \sim k_{ISC}$ , что означает возможность протекания самой фосфоресценции.

Фосфоресценция обусловлена формально запрещенным по спину переходом  $T_1 \rightarrow S_0$ . Этот запрет обозначает, что матричный элемент соответствующего дипольного перехода (ТМ) равен нулю. Матричный элемент дипольного перехода определяется как интеграл перекрывания волновых функций, соответствующих исходному (i) и конечному (f) состоянию, то есть

$$TM = \langle \Psi_i | \mu | \Psi_f \rangle = \int \Psi_i^* \mu \Psi_f d^3r.$$

Теперь учтем приближение Борна-Оппенгеймера, т. е., независимость движения ядер и электронов. Поскольку масса ядра значительно больше массы электрона, скорость движения ядер мала по отношению к скорости движения электронов. В результате электроны успевают мгновенно подстроиться к любому изменению координат ядер, которые, таким образом, считаются фиксированными, и рассматриваются только движение электронов. На языке квантовой механики это обозначает, что полную волновую функцию  $\Psi$  можно разделить на ядерную и электронную компонент:  $\Psi = \theta_{\text{ядра}} \Psi_{\text{электроны}}$ , тогда

$$TM = \int \Psi_i^* \mu \Psi_f d^3r = \int \theta_i \theta_f d\tau_N \int \psi_i^* \mu \psi_f d\tau_e.$$

В качестве следующего приближения будем рассматривать только тот электрон молекулы, который переходит с уровня i на уровень f. В этом случае дипольный момент перехода можно описать как

$$TM = \int \theta_i \theta_f d\tau_N \int \psi_i^* \mu \psi_f d\tau_e = \int \theta_i \theta_f d\tau_N \int \Phi_i^* \mu \Phi_f d\tau_e.$$

Сделаем еще одно приближение: предположим, что спиновое и орбитальное движение электрона тоже можно рассматривать по отдельности как независимые друг от друга. Тогда интеграл, относящийся к электрону, можно записать как  $\int \Phi_i^* \mu \Phi_f d\tau_e = \int S_i S_f d\tau_e \int \varphi_i \mu \varphi_f d\tau_e$ , и

$$TM = \int \theta_i \theta_f d\tau_N \int S_i S_f d\tau_e \int \varphi_i \mu \varphi_f d\tau_e$$

Как видно, вторым множителем в полученном выражении присутствует интеграл  $\int S_i S_f d\tau_e$ , который равен нулю, если спины исходного и конечного состояния не совпадают. Таким образом, и весь матричный элемент дипольного перехода с изменением спина равен нулю, а значит, переход запрещен.

Вернемся к последнему, наименее очевидному приближению. В действительности спиновое и орбитальное движение электрона не являются независимыми. Как и любой движущийся заряд, электрон за счет орбитального движения создает магнитное поле, с которым, за счет своего спина, он взаимодействует, как и любой вращающийся заряд. Это взаимодействие называется спин-орбитальным, и его энергия равна

$$\Delta H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}.$$

Рассмотрим каждый из сомножителей этого выражения по отдельности. Магнитный момент электрона можно выразить через его спин как  $\boldsymbol{\mu} = -g_s m_B \mathbf{S} / \hbar$ . Тогда, считая  $g$ -фактор электрона  $g_s$  равным 2, получим

$$\boldsymbol{\mu} = -2m_B \mathbf{S} / \hbar.$$

Создаваемое магнитное поле ( $\mathbf{B}$ ) связано с электрическим полем ( $\mathbf{E}$ ) как  $\mathbf{B} = -\mathbf{v} \times \mathbf{E} / c^2$ . Поскольку создаваемое электрическое поле коллинеарно радиус-вектору ( $\mathbf{E} = |E| \mathbf{r}$ ), а импульс  $\mathbf{p} = m_e \mathbf{v}$ , получаем  $\mathbf{B} = [(\mathbf{r} \times \mathbf{p}) / m_e c^2] |E| / r$ . Выражая поле через потенциал  $\mathbf{E} = -\nabla V$  и учитывая, что  $U = Ve$ , получаем  $|E| = dV/dr = 1/e dU(r)/dr$ . Поскольку орбитальный момент количества движения  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ , получим

$$\mathbf{B} = (1/m_e c^2)(1/r)(dU(r)/dr)\mathbf{L}.$$

Тогда энергию спин-орбитального взаимодействия можно выразить как

$$\Delta H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -2\mu_B / (\hbar m_e c^2)(1/r)(dU(r)/dr)(\mathbf{L} \times \mathbf{S}).$$

Чтобы выразить последнее векторное произведение, рассмотрим суммарный момент количества движения  $\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}$ . Возводя обе части в квадрат, получим  $\mathbf{J}^2 = \mathbf{S}^2 + \mathbf{L}^2 + 2(\mathbf{S} \cdot \mathbf{L})$ , тогда  $(\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}) = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2)$ .

Среднее от этой величины

$$\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{2} (\langle \mathbf{J}^2 \rangle - \langle \mathbf{S}^2 \rangle - \langle \mathbf{L}^2 \rangle) = \hbar^2 / 2 (j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)).$$

Тогда среднее значение энергии спин-орбитального взаимодействия

$$\Delta E = \beta / 2 (j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)),$$

где  $\beta = -2\mu_B / (m_e c^2) \langle (1/r)(dU(r)/dr) \rangle$ .

Рассмотрим подробнее второе выражение. Так как  $U = -Ze^2/r$ ,  $1/r dU(r)/dr = Ze^2/r^3$ , среднее от него равно:

$$\langle 1/r dU(r)/dr \rangle = Ze^2 \cdot Z^3 / a^3 \cdot (1/(n^3 l(l+1/2)(l+1))).$$

А значит,

$$\beta = -Z^4 (m_0 / 4p) g_s \mu_B^2 (1/(n^3 a^3 l(l+1/2)(l+1))) = Z^4 \cdot A.$$

Таким образом,  $\Delta E \sim Z^4$ , где  $Z$  – заряд ядра.

Это значит, что чем больше заряд ядра и, одновременно с этим, его масса, тем больше энергия спин-орбитального взаимодействия и тем в меньшей степени им можно

пренебрегать, то есть в соединениях, содержащих тяжелые атомы, последнее приближение при расчете ТМ делать нельзя, и одно только изменение спина не приведет к запрету перехода.

При наличии тяжелого атома характерная константа процесса фосфоресценции может достигать  $k_{\text{phos}} \sim 10^6 \text{ c}^{-1}$ , и фосфоресценция может наблюдаться. Однако в отсутствие снятия запрета типичная константа фосфоресценции имеет порядок всего  $k_{\text{phos}} \sim 10^2 \text{ c}^{-1}$ , то есть процесс чрезвычайно медленный, и предпочтительно происходит быстрая безызлучательная релаксация, преимущественно колебательная. В то же время при понижении температуры все колебательные процессы замедляются, и фосфоресценция может наблюдаться. Ее квантовый выход при этом составляет

$$QY_{\text{phos}} = k_{\text{ISC}} / (k_{\text{flu}} + k_{\text{IC}} + k_{\text{ISC}}) \cdot k_{\text{phos}} / (k_{\text{phos}} + k'_{\text{ISC}} + k'_{\text{IC}}).$$

Если эффективность образования триплетного уровня велика, то есть  $k_{\text{ISC}} \gg (k_{\text{flu}} + k_{\text{IC}})$ , то выражение упрощается до

$$QY_{\text{phos}} = k_{\text{phos}} / (k_{\text{phos}} + k'_{\text{ISC}} + k'_{\text{IC}}).$$

Характерные времена основных из перечисленных процессов приведены в Табл. 5.

**Табл. 5** Характерные времена основных процессов переноса энергии [3]

Процесс	Характерное время, с
Поглощение	$10^{-15}$
Колебательная релаксация	$10^{-12} - 10^{-10}$
Флуоресценция из состояния $S_1$	$10^{-10} - 10^{-7}$
Интеркомбинационная конверсия	$10^{-10} - 10^{-8}$
Внутренняя конверсия	$10^{-11} - 10^{-10}$
Фосфоресценция из состояния $T_1$	$10^{-6} - 10^1$

Колебательная релаксация, тем не менее, является в большинстве случаев основным процессом, препятствующим люминесценции. Для того чтобы понять причины этого процесса, представим каждое из состояний (основное и возбужденное) в виде кривых зависимости энергии от ядерных координат, поскольку геометрия молекулы в основном и возбужденном состоянии может заметно отличаться.

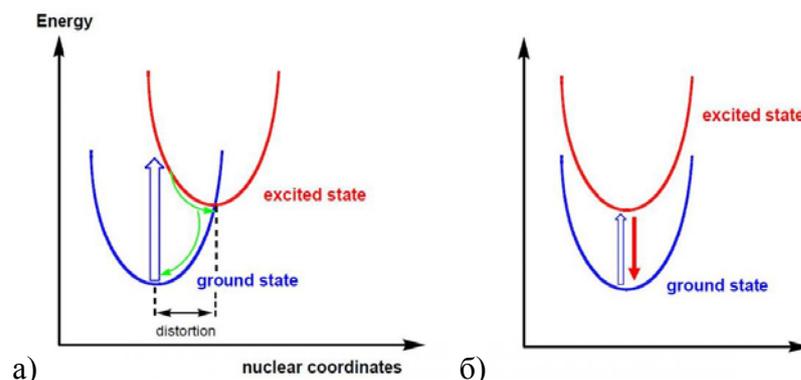


Рис. 8 Энергии основного и возбужденного состояний в зависимости от ядерных координат [3]: а) безызлучательный процесс б) излучательный процесс. Ground state – основное состояние, excited state – возбужденное состояние, nuclear coordinates – ядерные координаты, distortion - разупорядочение, energy - энергия

Смещение в пространстве минимумов энергии основного и возбужденного состояния означает, что после возбуждения геометрия молекулы сильно искажается, чтобы достичь минимума энергии возбужденного состояния (Рис. 8, а). При этом, чем больше искажение, тем вероятнее, что кривые основного и возбужденного состояния пересекутся. В этом случае после возбуждения молекула в ходе колебательной релаксации к минимуму возбужденного состояния окажется в геометрии, при которой кривые основного и возбужденного состояния пересекаются. При этом в результате внутренней конверсии молекула перейдет на один из колебательных подуровней основного состояния, из которого вернется в равновесное состояние посредством серии безызлучательных переходов. Чтобы этого не произошло, необходимо, чтобы геометрия молекулы в основном и возбужденном состоянии оставалась почти неизменной (Рис. 8, б). Это можно проиллюстрировать на примере повышения квантового выхода люминесценции координационных соединений  $ML_n$  по сравнению со свободным нейтральным лигандом L, если люминесценция в обеих молекулах определяется переходами между электронными состояниями лиганда. Геометрия свободного лиганда сильно изменяется при возбуждении, тогда как в координационном соединении лиганд, связанный с металлом, практически не меняет геометрию при возбуждении.

По геометрическим же причинам не люминесцируют координационные соединения с окрашенными центральными ионами переходных элементов: переход с низшей на высшую орбиталь существенно изменяет геометрию комплекса и, соответственно, сильно увеличивает константы безызлучательных процессов. Исключением из этого правила является хром (III), возбужденное состояние которого обусловлено не переходом электрона между орбиталями, а изменением спина электрона.

Колебательная релаксация препятствует фосфоресценции органических соединений, которая может проявляться при пониженной температуре, когда константа безызлучательной релаксации становится соизмерима с константой фосфоресценции.

## **2.2. Особенности фотолюминесценции соединений лантанидов**

Электронное строение лантанидов (14 элементов, у которых начинает заполняться f-оболочка) кратко можно описать как  $[\text{Xe}]6s^25d^14f^1$  (= Ce)  $\rightarrow$   $[\text{Xe}]6s^25d^14f^{14}$  (= Lu). Для определения терма основного состояния используют правила Хунда [5]:

1. Суммарный спин должен быть максимальным. Располагая электроны по этому правилу, можно рассчитать суммарное спиновое квантовое число  $S$  и мультиплетность ( $M=2S+1$ ).

2. Орбитальное квантовое число должно быть максимальным, то есть электроны в первую очередь заполняют орбитали с максимальным  $m_l$ , если это не противоречит первому правилу Хунда. Это определяет итоговое значение орбитального квантового числа  $L$ , которому соответствует состояние  $S$  ( $L = 0$ ),  $P$  ( $L = 1$ ),  $D$  ( $L = 2$ ) и т.д.

3. В основном состоянии суммарный момент электрона  $J=S+L$  должен быть минимален в случае оболочек, заполненных более, чем наполовину, и максимален в случае оболочек, заполненных менее, чем наполовину. Соответствующие возбужденные состояния определяются изменением полного момента в ряду  $J = L+S, L+S-1, \dots, L-S$ . Возбужденные состояния для всех лантанидов приведены на диаграмме Дике (Рис. 9).

В несферическом поле, таком, как поле лигандов или кристаллическая решетка, f-орбитали иона РЗЭ практически не изменяются, что вызвано их сильным экранированием. Это приводит к тому, что лантаниды обычно ведут себя как классические сферические ионы с преимущественно электростатическим типом связи, перекрывание орбиталей лантанида и лиганда практически отсутствует, и расщепление кристаллическим полем минимально по сравнению с ионами переходных металлов.

Расщепление f-орбиталей в кристаллическом поле называется штарковским расщеплением, величина которого лежит в диапазоне  $100-200 \text{ см}^{-1}$ . На Рис. 10 представлена схема штарковского расщепления на примере ионов европия в конфигурации  $\text{Eu}^{3+}$ . Видно, что каждый уровень в кристаллическом поле расщепляется на подуровни, число которых зависит от симметрии кристаллического окружения.

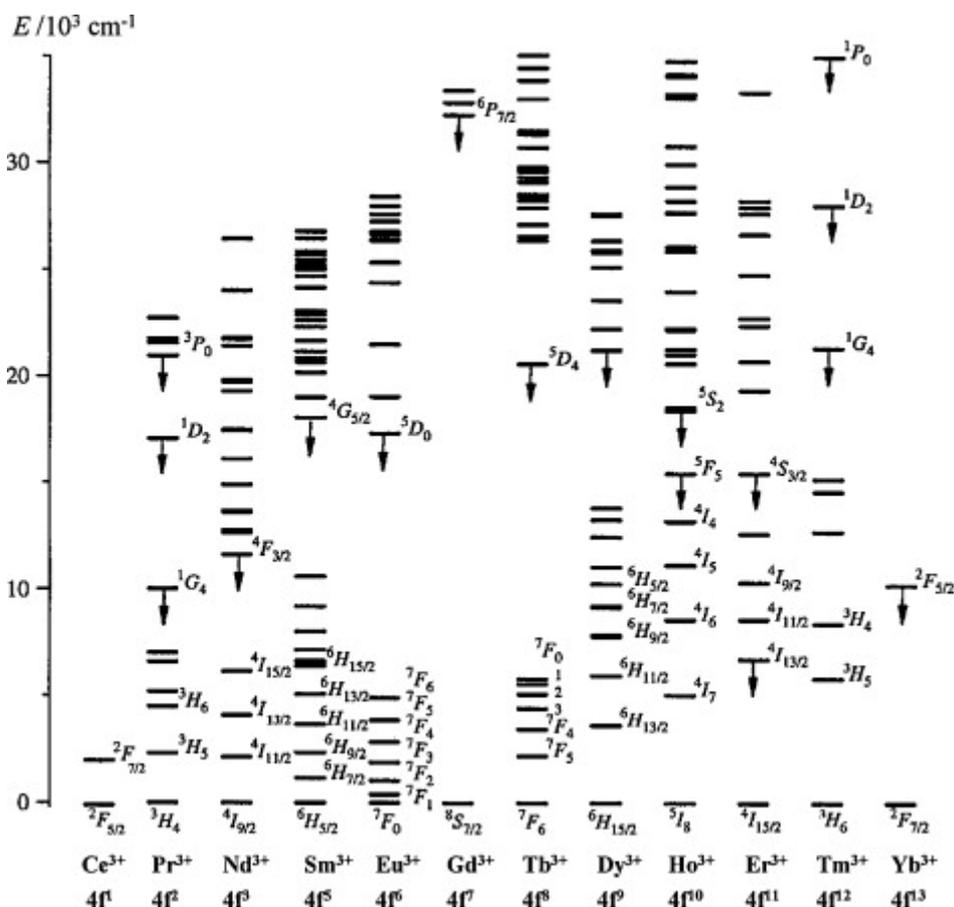
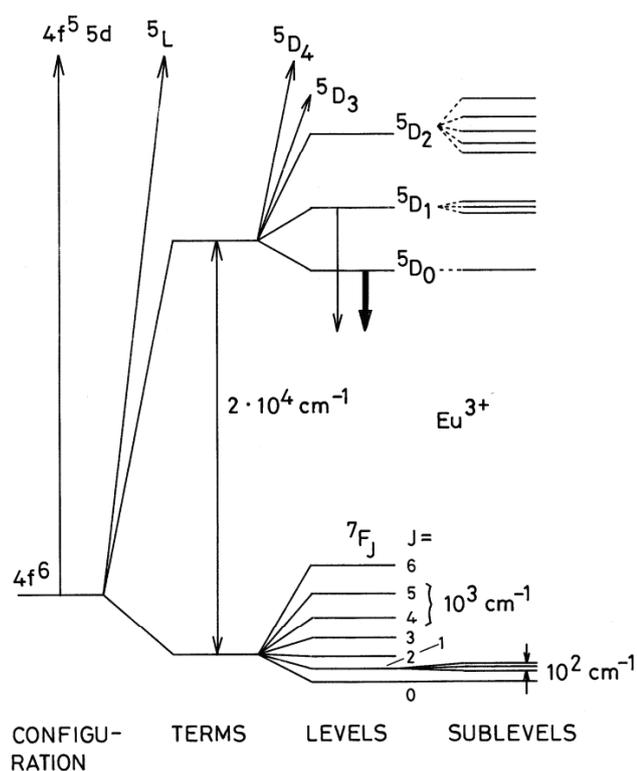


Рис. 9 Классическая диаграмма Дике [6]

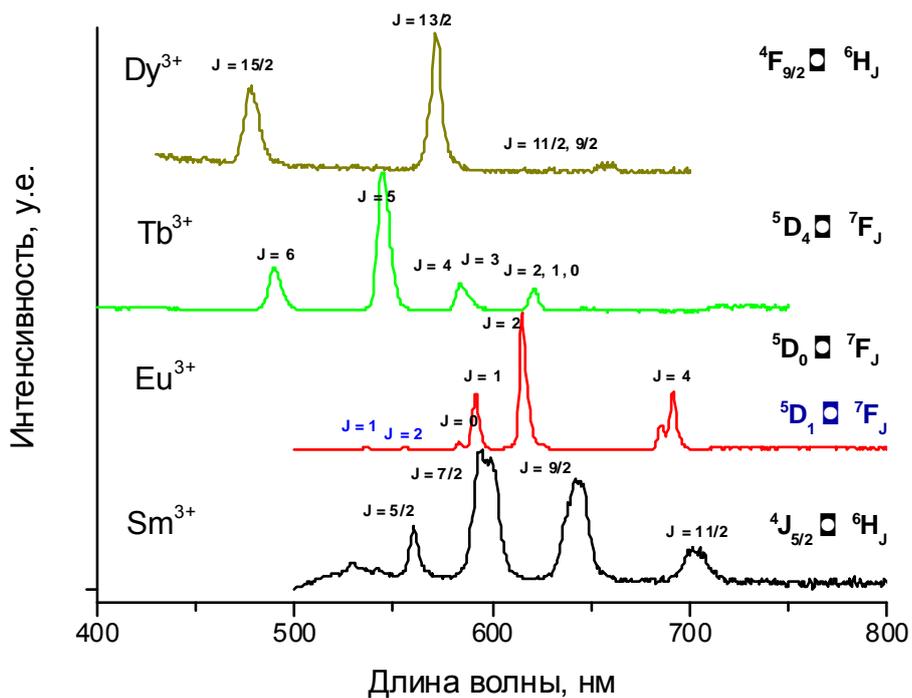
Излучение ионов лантанидов обычно происходит с низшего J-уровня первого возбужденного термина на несколько J-уровней основного термина. По способности к люминесценции ионы РЗЭ можно разделить на несколько групп [5]:

1. люминесценция иона  $Gd^{3+}$  определяется переходами  ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S$  и  ${}^6I_{7/2} \rightarrow {}^8S$ , которые соответствуют ближнему УФ диапазону (310 и 280 нм)
2. люминесценция лантанидов середины ряда ( $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ) происходит в видимой области (основные переходы иона  $Sm^{3+}$  соответствуют 600 и 650 нм,  $Eu^{3+}$  - 612 нм,  $Tb^{3+}$  - 545 нм,  $Dy^{3+}$  - 580 нм)
3. люминесценция лантанидов конца и начала ряда происходит в ближней ИК области (основной переход иона  $Nd^{3+}$  соответствует 1050 нм,  $Ho^{3+}$  - 950 нм,  $Er^{3+}$  - 1550 нм,  $Tm^{3+}$  - 800 нм,  $Yb^{3+}$  - характерный трезубец с максимумом при 1000 нм)
4.  $La^{3+}$  и  $Lu^{3+}$  не имеют f-f переходов, поскольку у них полностью не заполнена или полностью заполнена f-оболочка.

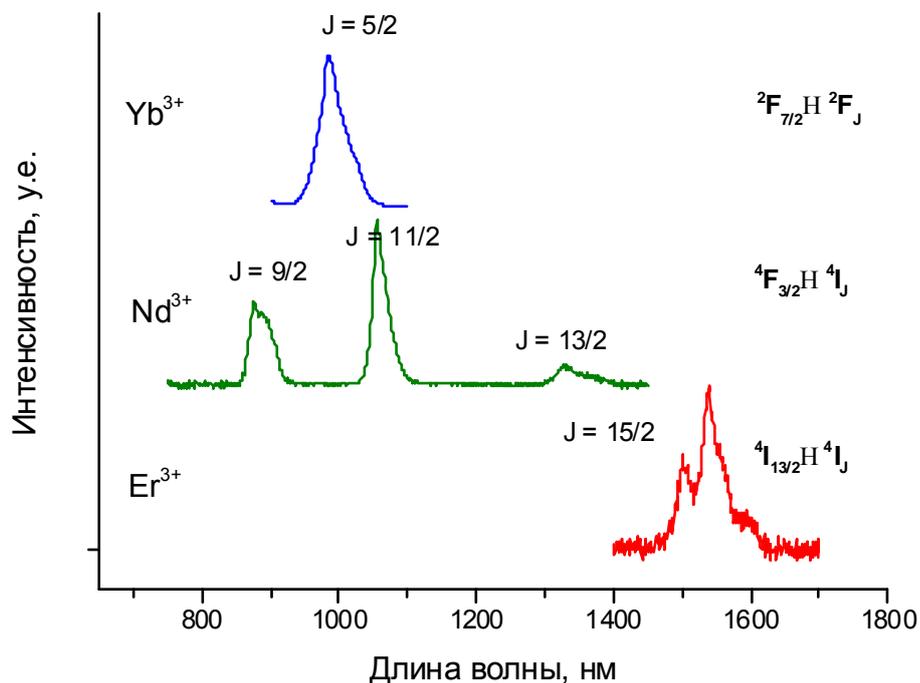


**Рис. 10** Схема расщепления f-орбиталей ионов  $\text{Eu}^{3+}$  полем лигандов [7]. Configuration - конфигурация; terms - термы; levels - уровни; sublevels - подуровни.

В соответствии с правилами отбора f-f переходы запрещены, поэтому у ионов лантанидов низкие значения коэффициентов молярной экстинкции ( $<10^{-1} \text{ M}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), а времена жизни возбужденного состояния высокие - от десятых долей до десятков миллисекунд. Это должно приводить к отсутствию люминесценции из-за преобладания более быстрых конкурирующих безызлучательных процессов релаксации (в первую очередь, колебательной релаксации), как это наблюдается в случае флуоресценции органических соединений. Однако в случае лантанидов этого не происходит, поскольку из-за сильного экранирования 4f-орбитали являются несвязывающими. В результате геометрия возбужденного состояния почти не изменяется по сравнению с геометрией основного состояния. Это приводит к существенному снижению константы скорости процесса колебательной релаксации и к заметной люминесценции ионов лантанидов.



а)



б)

Рис. 11 Спектры люминесценции некоторых ионов лантанидов, излучающих в видимом диапазоне (а) и в ближнем ИК диапазоне (б) на примере перфтортерефталатов. Над полосами люминесценции подписаны термы соответствующих переходов.

Однако из-за низких коэффициентов молярной экстинкции интенсивности поглощения, и, соответственно, люминесценции ионов лантанидов невелики даже в

случае высоких квантовых выходов (Рис. 12). Введение органических лигандов в координационную сферу ионов РЗЭ, т.е. образование координационных соединений, позволяет значительно повысить интенсивность люминесценции.

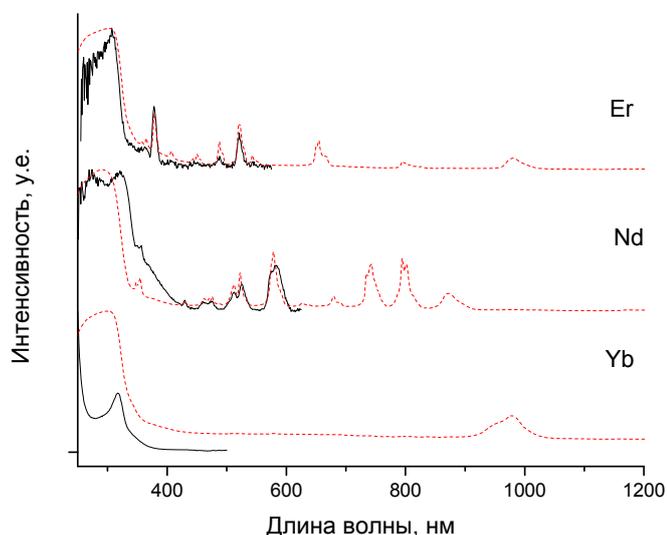


Рис. 12 Спектры возбуждения (—) и спектры диффузного отражения (---) перфтортерeftалатов  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ . Широкая полоса в коротковолновой области соответствует поглощению лиганда.

Увеличение интенсивности люминесценции ионов лантанидов при образовании КС с органическими лигандами было обнаружено Вайссманом в 1942 году и получило название «антенна-эффект» [8]. Суть этого эффекта понятна из диаграммы Яблонского, показывающей механизм люминесценции КС РЗЭ (Рис. 13).

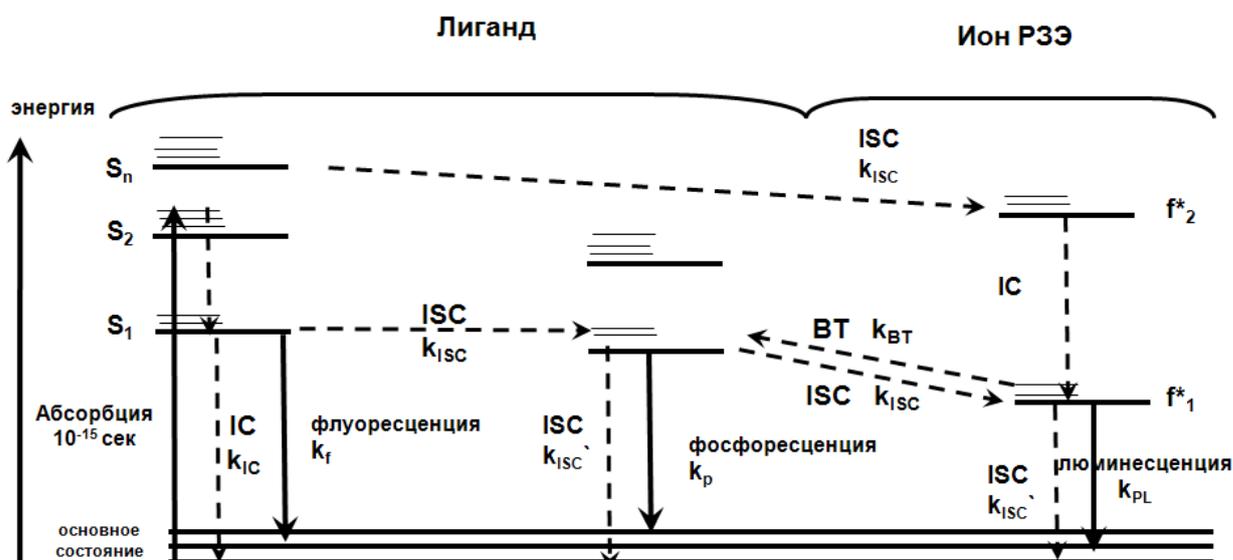


Рис. 13 Диаграмма Яблонского для КС РЗЭ [4]

При поглощении кванта света молекула органического лиганда переходит в возбужденное синглетное состояние, из которого она в результате безызлучательных

переходов попадает в наинизшее возбужденное синглетное состояние  $S_1$ . Из состояния  $S_1$  молекула может вернуться в основное состояние либо, излучая квант света ( $S_1 \rightarrow S_0$ , флуоресценция лиганда), либо через безызлучательную дезактивацию вследствие соударения с окружающими молекулами. Кроме того, из состояния  $S_1$  часть молекул лиганда может перейти в одно из триплетных состояний  $T$  с большей продолжительностью жизни за счет того, что переход из него в основное состояние запрещен. С триплетного уровня молекула может вернуться в основное состояние в результате запрещенного по спине перехода ( $T \rightarrow S_0$ , фосфоресценция лиганда), либо возбуждение может быть перенесено на центральный ион РЗЭ(III). Перенос энергии с триплетного уровня лиганда на соответствующей по энергии 4f-уровень иона РЗЭ(III) является специфической особенностью комплексов РЗЭ(III) с органическими лигандами. При поглощении энергии, переданной с триплетного уровня органического лиганда, ион РЗЭ(III) переходит в возбужденное состояние и может претерпеть излучательный переход, приводящий к образованию характеристической линии излучения иона (ионная фосфоресценция).

Перенос энергии с триплетного уровня лиганда на резонансные уровни РЗЭ преимущественно происходит по одному из двух механизмов, называемых механизмами Ферстера и Декстера [3]. Механизм Ферстера (Рис. 14, а) заключается в релаксации возбужденного состояния лиганда с последующим поглощением ионом РЗЭ выделенной энергии. Это быстрый процесс, который характеризуется большим радиусом действия (до 10 нм) и скоростью, убывающей обратно пропорционально шестой степени расстояния между металлом и лигандом. Механизм Декстера (Рис. 14, б и в) встречается чаще и включает два переноса электрона, которые могут быть одновременными (Рис. 14, б) и последовательными (Рис. 14, в). Необходимость физического переноса электрона делает радиус действия этого механизма малым (10-15 Å) со скоростью, экспоненциально убывающей с расстоянием.

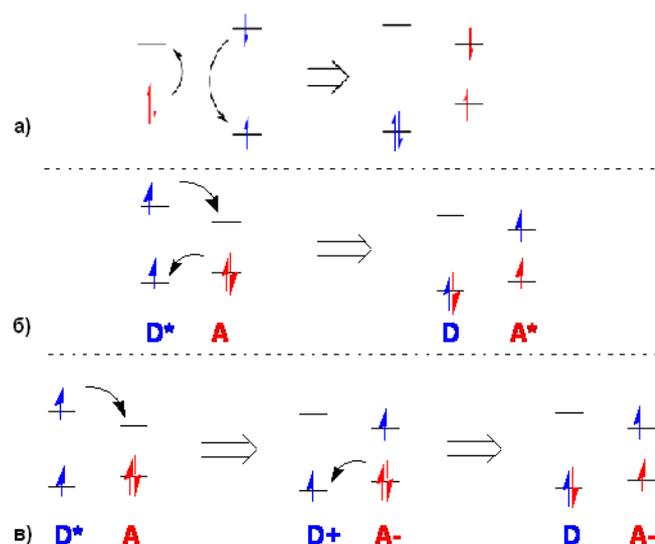


Рис. 14. Схематическое изображение механизмов переноса энергии: а) механизма Ферстера и б, в) механизма Декстера

Интенсивность люминесценции ионов лантанидов в комплексных соединениях определяется, с одной стороны, процессами передачи энергии с триплетного состояния лиганда на резонансный уровень иона лантанида, с другой – процессами безызлучательной дезактивации возбужденных синглетных, триплетных уровней лиганда и излучательных – иона лантанида, обусловленных природой лиганда, влиянием растворителя и температуры [9]. При выборе подходящей пары лантанид – лиганд должны быть приняты во внимание два важных фактора [10]:

1. Энергия резонансного уровня должна быть близкой, но несколько ниже, чем энергия триплетного уровня, чтобы вероятность перехода с триплетного уровня лиганда на резонансный уровень РЗЭ(III) была высока (экспериментальная оценка:  $2500-3500 \text{ см}^{-1}$  для Eu(III) и  $2500-4000 \text{ см}^{-1}$  для Tb(III));
2. Вероятность безызлучательной дезактивации резонансного уровня должна быть мала по сравнению с вероятностью излучательного перехода.

В работе [11] ионы РЗЭ были разделены на три группы по способности излучать энергию от лиганда:

1.  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ : не имеют переходов в видимой и ближней ИК-областях, так как у лантана полностью отсутствуют 4f-электроны, у лютеция эта оболочка полностью заполнена, а у гадолиния первый резонансный уровень обладает слишком большой энергией.
2.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ : способны получать энергию от лигандов, но она быстро расходуется в результате безызлучательных переходов внутри ионов.
3.  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ : в комплексах этих лантанидов молекулярная

фосфоресценция лиганда мала, в отличие от люминесценции иона, что указывает на эффективный перенос энергии с триплетного уровня органического лиганда на резонансный уровень иона лантанида и менее выраженную безызлучательную дезактивацию.

Однако это деление условно. На сегодняшний день получены люминесцирующие КС всех лантанидов, потенциально способных к люминесценции, хотя интенсивность люминесценции комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  заметно выше, чем у комплексов других РЗЭ. Это связано с большей разностью между энергиями первых возбужденных и ближайших ниже расположенных уровней, в связи с чем меньше сказывается безызлучательная дезактивация возбужденного состояния ионов.

## 2.3 Измерение и анализ люминесцентных свойств органических соединений

### Измерение спектров люминесценции и возбуждения

Основной люминесцентной характеристикой большинства органических соединений являются, конечно, спектры люминесценции и возбуждения, а также интенсивность люминесценции.

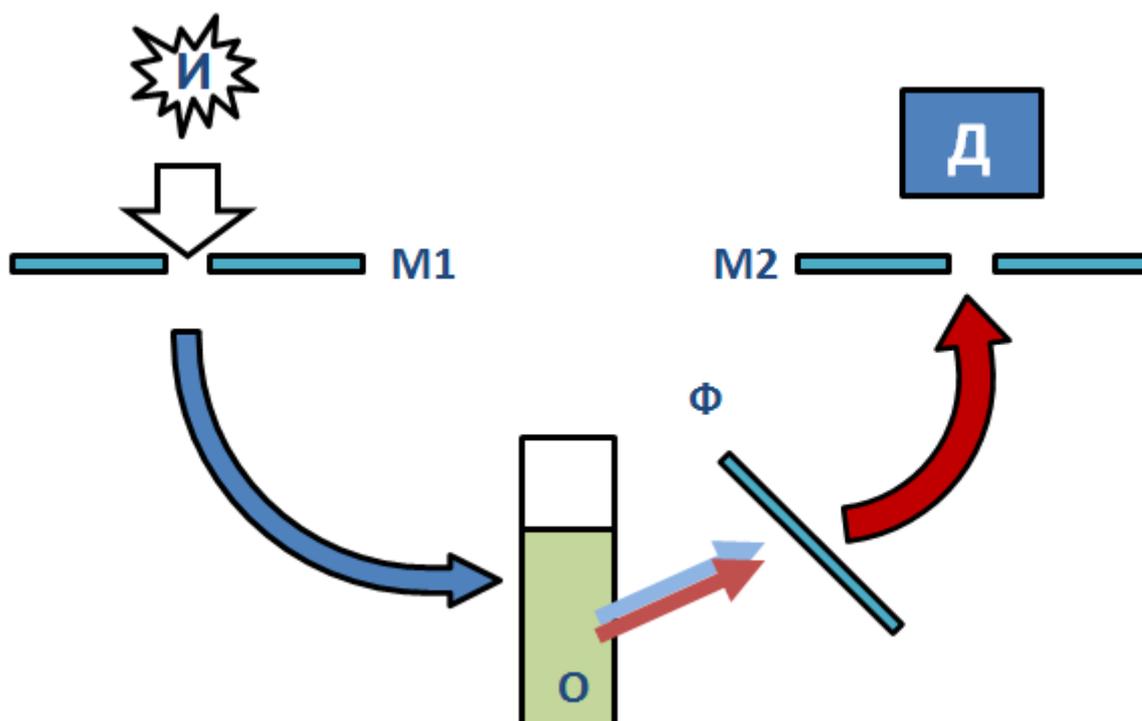


Рис. 15 Схема установки для измерения люминесценции: И – источник (например, ксеноновая лампа), M1 и M2 – монохроматоры, O – образец, Ф – фильтр, Д – детектор.

Принципиальная схема установки для измерения этих характеристик изображения на Рис. 15. В качестве источника И может использоваться как источник света с непрерывным

спектром испускания, так и с линейчатым спектром. При использовании источника света с непрерывным спектром испускания, например, ксеноновой лампы, длины волны возбуждения задается монохроматором М1, а монохроматор М2 сканирует длины волн в требуемом диапазоне измерения спектра люминесценции. При измерении спектра возбуждения, напротив, длины волны излучения фиксируется монохроматором М2, тогда как длины волн возбуждения сканируются в требуемом диапазоне с помощью монохроматора М1. Очевидно, что при использовании в качестве источника возбуждения источника света с линейчатым спектром, например, азотного лазера, регистрация спектра возбуждения невозможна.

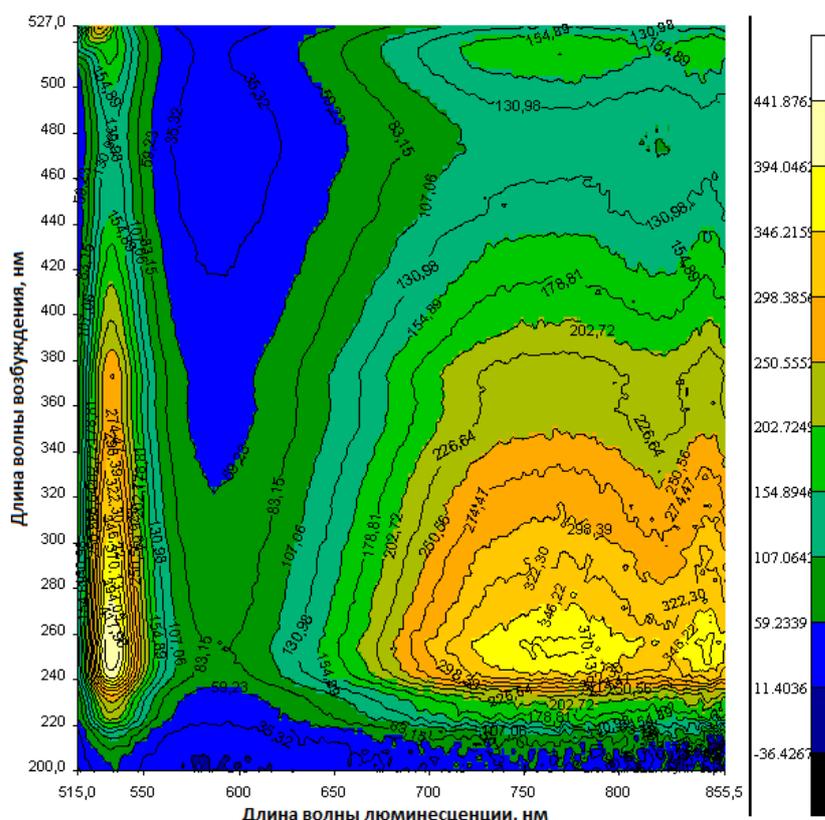


Рис. 16 Спектр люминесценции в режиме картирования

При использовании источника света с непрерывным спектром возможна также запись спектра в режиме картирования (Рис. 16). Здесь по осям отложены длины волн люминесценции и возбуждения, а цветовая шкала справа соответствует интенсивности люминесценции. Понятно, что поперечными или продольными сечениями этого спектра являются спектры возбуждения и люминесценции, соответственно.

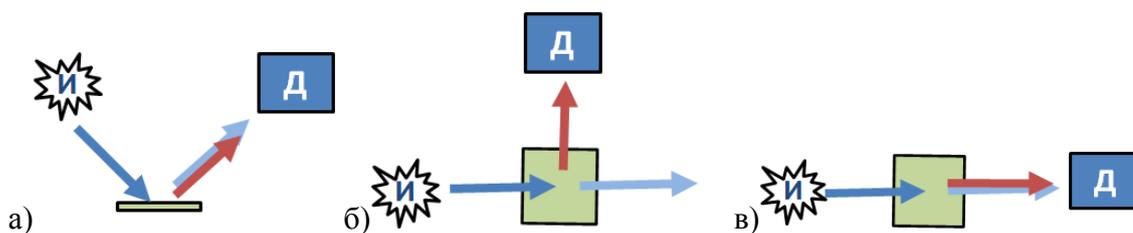
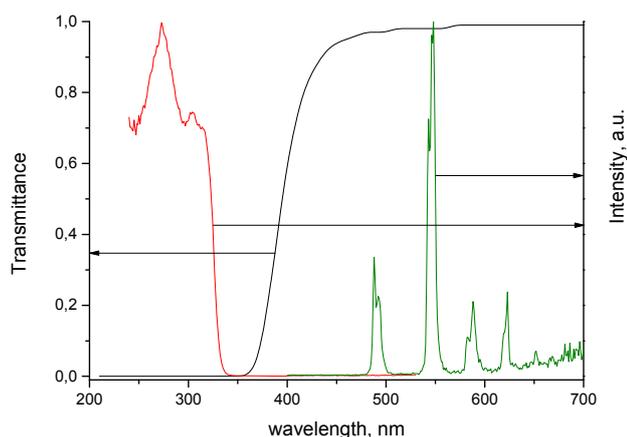


Рис. 17 Различные геометрии измерения спектров люминесценции

Съемку спектров люминесценции и возбуждения растворов целесообразно проводить, располагая источник и детектор под углом, чтобы избежать попадания непоглощенной доли исходного излучения на детектор (Рис. 17б). В то же время при съемке спектров твердых образцов (Рис. 17а) попадание отраженного исходного пучка на детектор неизбежно, как и при съемке спектров растворов на пропускание (Рис. 17в). Чтобы этого избежать, между образцом и детектором помещается фильтр, который пропускает свет в области, где измеряется люминесценция, и обладает высоким поглощением в области, в которую попадает исходный пучок (Рис. 15). На Рис. 18 показан пример выбора фильтра для регистрации спектров возбуждения и люминесценции люминесценции терефталата тербия  $Tb_2(trph)_3(H_2O)_4$ . Выбранный фильтр можно использовать как для съемки спектров люминесценции при возбуждении любой поглощаемой длиной волны, так и для съемки спектра возбуждения на каждой из полос люминесценции.



**Рис. 18** Спектр пропускания фильтра GG395<sup>1</sup> и спектры возбуждения и люминесценции терефталата тербия  $Tb_2(trph)_3(H_2O)_4$

### **Измерение кинетических зависимостей фотолюминесценции**

Как было показано в разделе 2.1, в простом случае интенсивность люминесценции при однократном возбуждении описывается экспоненциальной зависимостью:

$$I = I_0 \exp(-t/t_0),$$

где  $t_0$  – время жизни возбужденного состояния.

Для измерения этой величины проводят, детектируя интенсивность люминесценции на длине волны максимума излучения, при единичном возбуждении импульсным источником. Измерения кинетики проводят с задержкой, достаточной для того, чтобы интенсивность сигнала источника стала равной нулю. Для накопления сигнала

<sup>1</sup> С сайта [http://www.uqgoptics.com/materials\\_filters\\_schott\\_yellow\\_GG395.aspx](http://www.uqgoptics.com/materials_filters_schott_yellow_GG395.aspx)

достаточной интенсивности измерения проводят несколько раз. Основные параметры съемки (время задержки, интервал съемки, интервал между импульсами, число накоплений) показаны на Рис. 19.

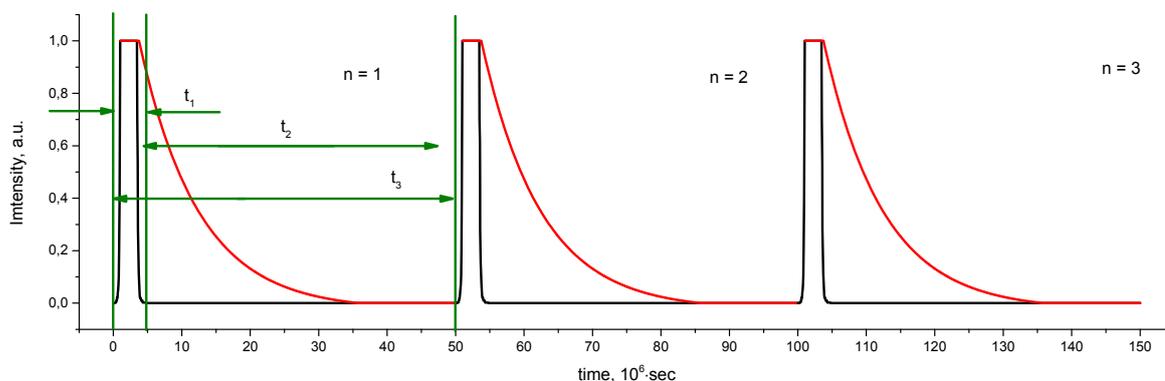


Рис. 19 Параметры измерения кинетики люминесценции:  $t_1$  – время задержки,  $t_2$  – интервал съемки,  $t_3$  – интервал между импульсами,  $n$  – число накоплений.

### Измерение квантового выхода фотолюминесценции

Принцип измерения квантового выхода так же прост, как сложна его реализация. Существует два основных принципа измерения квантового выхода: абсолютный, фактически использующий определение квантового выхода как отношения числа излученных и поглощенных фотонов, и относительный, в котором исследуемый образец сравнивается с известным стандартом.

Измерение *абсолютного квантового выхода* проводится с использованием интеграционной сферы, в которую помещается образец и к которой проводят волноводы, ведущие к источнику возбуждения и к детектору. Интеграционная сфера обеспечивает попадание всего отраженного и излученного света на детектор.

Принцип измерения чрезвычайно прост. В одинаковых условиях проводится измерение спектра люминесценции исследуемого образца ( $E_c$ ), спектра люминесценции пустой кюветы ( $E_a$ ), спектра релеевского рассеяния образца ( $L_c$ ) и спектра релеевского рассеяния пустой кюветы ( $L_a$ ). Поскольку интенсивность люминесценции образца соответствует ( $E_c - E_a$ ), а поглощения – ( $L_a - L_c$ ), квантовый выход можно выразить как

$$\Phi = (E_c - E_a) / (L_a - L_c).$$

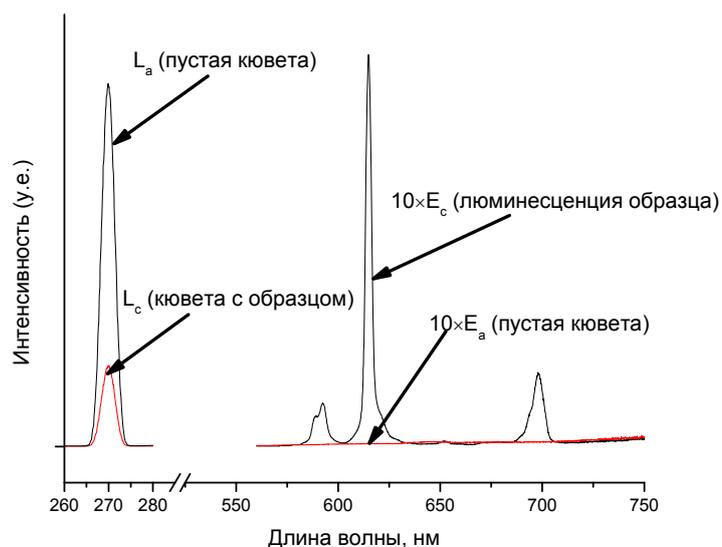


Рис. 20 Определение квантового выхода люминесценции соединения европия

При *относительном измерении квантового выхода* квантовый выход изучаемого соединения ( $Q_x$ ) определяется по формуле

$$Q_x = Q_S \cdot E_x / E_S \cdot A_S(\lambda_S) / A_x(\lambda_x) \cdot I_S(\lambda_S) / I_x(\lambda_x) \cdot n_x^2 / n_S^2,$$

где  $Q_S$  - квантовый выход образца сравнения,  $E$  - площадь под спектром люминесценции,  $A(\lambda)$  - поглощение на длине волны возбуждения,  $I(\lambda)$  - интенсивность возбуждающего пучка на длине волны возбуждения,  $n$  - коэффициент преломления. От множителя  $I_S(\lambda_S) / I_x(\lambda_x)$  обычно можно избавиться, если проводить измерения образца сравнения и исследуемого образца в одинаковых условиях при одной длине волны возбуждения. Кроме того, если в качестве длины волны возбуждения выбирать длину волны, при которой спектры поглощения образца сравнения и исследуемого образца пересекаются, то множитель  $A_S(\lambda_S) / A_x(\lambda_x)$  становится равен 1, и выражение упрощается до

$$Q_x = Q_S \cdot E_x / E_S \cdot n_x^2 / n_S^2.$$

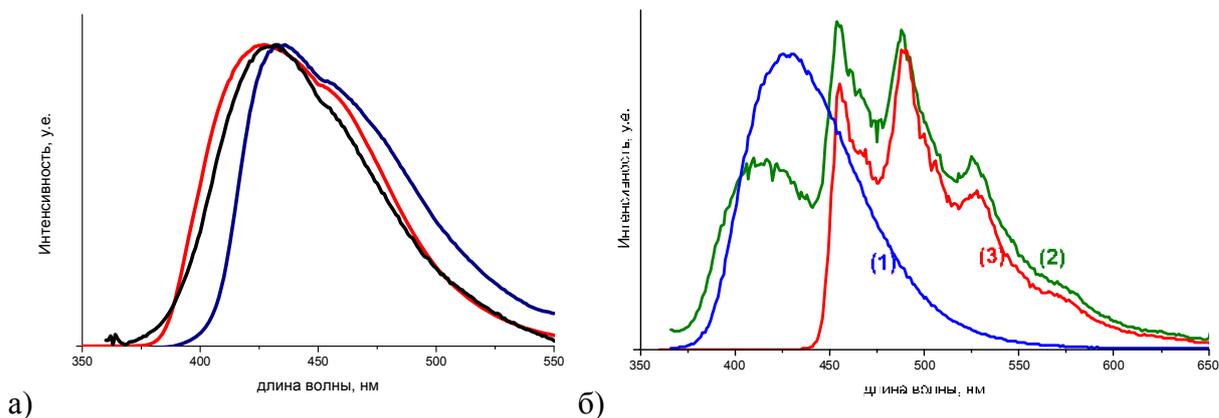
Для большей достоверности полученных результатов рекомендуется проводить измерения при возбуждении несколькими разными длинами волн.

#### Анализ люминесцентных данных

Как количественные характеристики, такие как квантовый выход и время жизни, так и сам вид спектров люминесценции и возбуждения обычно являются чрезвычайно чувствительным к любым изменениям состава и/или структуры соединения, а также среды, в которой соединение находится. Так, спектр люминесценции растворов органических соединений изменяется в зависимости от растворителя, pH среды и даже

концентрации раствора, от формы образца (раствор, порошок или пленка), а при изменении температуры изменяются спектры органических соединений как в растворе, так и в твердой фазе (Рис. 21).

Влияние температуры на люминесцентные свойства в общем случае выражается в снижении интенсивности люминесценции при повышении температуры за счет усиления колебательной релаксации, однако значительное снижение температуры может также приводить к проявлению фосфоресценции (Рис. 21б, раздел 2.1).



**Рис. 21 а) Изменение спектра люминесценции комплекса цинка с основанием Шиффа в растворе, порошке и пленке; б) изменение спектра люминесценции порошка того же комплекса при изменении температуры: (1) флуоресценция при комнатной температуре, (2) фосфоресценция и флуоресценция при температуре 77К, и (3) фосфоресценция при температуре 77К, съемка спектра с задержкой**

Поскольку люминесценция органических соединений обусловлена взаимным расположением основного и возбужденного состояний, которое в свою очередь зависит от энергий молекулярных орбиталей, при появлении любых дополнительных межмолекулярных взаимодействий положение максимума в спектрах люминесценции и возбуждения будет смещаться. Это приводит к различию спектров люминесценции в растворе, в порошке и в пленке, а также в разных растворителях (Рис. 21а).

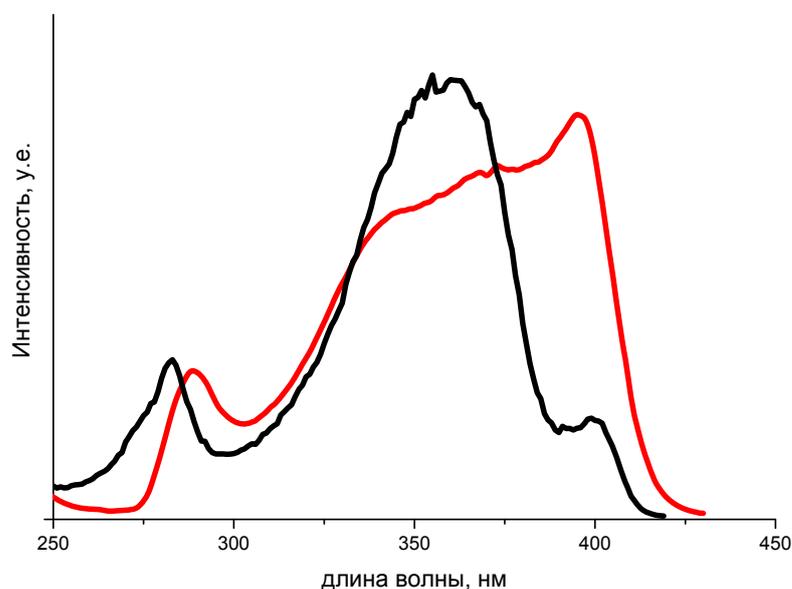
Влияние рН среды проявляется в целом ряде эффектов, которые в первую очередь связаны с изменением положения молекулярных орбиталей при протонировании и депротонировании. Кроме того, депротонирование с образованием пары электронов может приводить к увеличению степени сопряжения в ароматических соединениях, что также влияет на спектр люминесценции.

Изменение концентрации раствора в первую очередь влияет на интенсивность люминесценции. Действительно, в разбавленных растворах ( $k_{lc} < 0.05$ ) интенсивность люминесценции прямо пропорциональна квантовому выходу и концентрации раствора:

$$I = I_0\Phi(1-T) = I_0\Phi(1-10^{-k_{lc}}) = I_0\Phi k_{lc} \cdot \ln 10,$$

где  $I_0$  – интенсивность возбуждающего пучка,  $\Phi$  – квантовый выход,  $k$  – коэффициент поглощения на длине волны возбуждения,  $l$  – толщина кюветы, а  $c$  – концентрация раствора. В то же время при увеличении концентрации происходит процесс, называемый самогашением, который связан с безызлучательной релаксацией за счет переноса энергии от возбужденной молекулы на невозбужденную (самопоглощение), а также с поглощением части излученного света при прохождении через слой раствора (эффект внутреннего фильтра). Поскольку коротковолновое излучение поглощается более эффективно, спектр люминесценции при концентрационном тушении также изменяется, а именно максимум спектра люминесценции смещается в красную область.

Несмотря на то, что спектр возбуждения органических соединений обычно совпадает со спектром поглощения, некоторые изменения все-таки могут наблюдаться. Они могут быть связаны с наличием примеси, однако в общем случае вызваны любыми процессами переноса. Так, некоторые полосы, присутствующие в спектрах поглощения, в спектрах возбуждения могут отсутствовать или проявлять меньшую интенсивность, если состояния, соответствующие этим полосам, не передают энергию на излучающие уровни, в том числе, передают энергию на молекулы примеси.



**Рис. 22** Спектр поглощения раствора (черный) и спектр возбуждения порошка (красный) комплекса цинка с основанием Шиффа

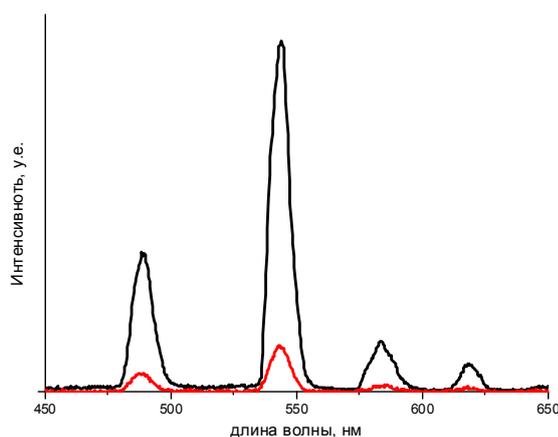
Такие примеси, называемые гасителями, снижают и квантовый выход люминесценции, а соответствующий процесс называется динамическим гашением. Его можно описать уравнением

$$\Phi/\Phi_0 = 1+K[Q],$$

где  $\Phi$  и  $\Phi_Q$  – квантовый выход в отсутствие и при наличии гасителя,  $K$  – константа, а  $[Q]$  – концентрация гасителя.

Кроме этого механизма встречается и статическое гашение, которое происходит за счет образования нелюминесцирующего продукта взаимодействия люминофора с гасителем. Его частными случаями являются димеризация, стекинг в случае олигоароматических углеводородов, а также концентрационное гашение. Например, олигоароматические соединения не люминесцируют в твердом виде, а также в растворах, в которых они существуют в виде ассоциатов, связанных стекинг-взаимодействием. В то же время, в растворителях, препятствующих образованию стекинга, наблюдается люминесценция. В случае КС лантанидов основным механизмом статического гашения является введение в состав комплекса лиганда-гасителя. Гашения в данном случае проявляется за счет переноса энергии возбуждения с иона лантанида на уровни лиганда-гасителя, а также за счет колебательной релаксации.

Известно сочетание динамического и температурного гашения, при котором гаситель активируется только в определенном интервале температур. Этот процесс может приводить к чрезвычайно высокой температурной чувствительности люминесцентных характеристик. Например, интенсивность люминесценции дигидроксибензоата тербия с фенантролином возрастает в 100 раз при охлаждении от комнатной температуры до 77К, поскольку статическое гашение за счет фенантролина при охлаждении не проявляется (Рис. 23).



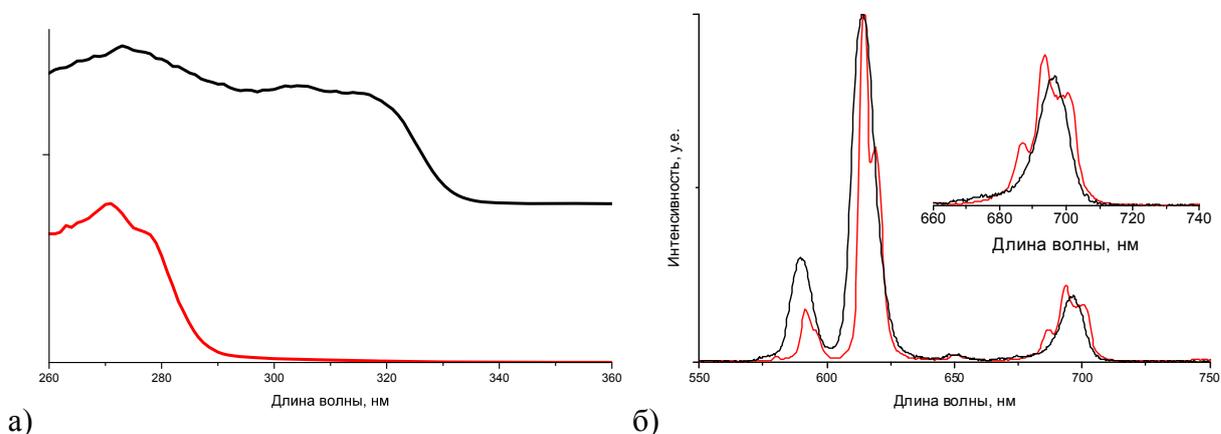
**Рис. 23** Изменение интенсивности люминесценции дигидроксибензоата тербия с фенантролином при охлаждении от 300К до 77К

Поскольку любые дополнительные процессы переноса представляют собой альтернативные пути релаксации возбужденного состояния, время жизни возбужденного состояния также изменяется при изменении всех описанных факторов. Однако из-за сложности его измерения в наносекундном интервале, а также поскольку сами спектры люминесценции и возбуждения являются достаточно чувствительными, измерение времен

жизни возбужденного состояния практически не используется в качестве люминесцентной характеристики органических соединений.

Иная ситуация возникает в случае координационных соединений лантанидов. Спектры их люминесценции практически не зависят ни от среды, ни даже от состава соединения, и потому важную роль при анализе этих соединений играют другие люминесцентные характеристики. Так, при изменении состава может изменяться спектр возбуждения, что выражается в проявлении дополнительных полос при введении сенсibilизатора люминесценции в состав соединения и снижении интенсивности некоторых полос при введении гасителя.

Очень важной люминесцентной характеристикой в данном случае является время жизни возбужденного состояния, которое лежит в микро- и миллисекундном диапазоне и чрезвычайно чувствительно к координационному окружению иона лантанида. Кроме того, информативна и сама кривая гашения люминесценции. Представление ее в виде моноэкспоненциальной или полиэкспоненциальной зависимости говорит о наличии одной или нескольких неэквивалентных позиций, занимаемых ионом лантанида в структуре соединения. Возможны и более сложные зависимости, такие как  $e^{1/2}$ , несущие информацию о более сложных процессах гашения люминесценции. Их обсуждение мы оставим за пределами этого курса.



**Рис. 24** Изменение спектров а) возбуждения и б) люминесценции нафтилдикарбоксилата европия при введении в его состав фенантрлина. Спектры однороднолигандного комплекса показаны черным, а разнолигандного - красным.

И, наконец, сам спектр люминесценции также несет определенную информацию. Несмотря на то, что положение полос при изменении состава изменяется незначительно, по изменению штарковского расщепления полос можно говорить об образовании нового соединения, а в ряде случаев, как, например, для соединений европия, даже оценить симметрию окружения центрального иона (Рис. 25).

От координационного окружения зависит и соотношение интегральных интенсивностей полос люминесценции. Кроме того, по положению полосы, соответствующей переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  иона  $\text{Eu}^{3+}$ , можно оценить долю ковалентного связывания центрального иона и донорных атомов лиганда.

Локальная симметрия	Обозначения по Шенфлису	$J = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8
		$2J + 1 = 1$	3	5	7	9	11	13	15	17
кубическая	$O_h, T_d, O, T_h, T$	1	1	2	3	4	4	6	6	7
гексагональная	$D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h}, C_{3h}, C_6$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
тригональная	$D_{3d}, C_{3v}, D_3, C_{3i}, C_3$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
тетрагональная	$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, C_{4h}, S_4, C_4$	1	2	4	5	7	8	10	11	13
орторомбическая	$D_{2h}, C_{2v}, D_2$	1	3	5	7	9	11	13	15	17
моноклинная	$C_{2h}, C_s, C_2$	1	3	5	7	9	11	13	15	17
триклинная	$C_i, C_1$	1	3	5	7	9	11	13	15	17
		$J = 1/2$								
		$2J + 1 = 2$	4	6	8	10	12	14	16	18
кубическая	$O_h, T_d, O, T_h, T$	1	1	2	3	3	4	5	5	6
иная		1	2	3	4	5	6	7	8	9

Рис. 25 Расщепление подуровней в зависимости от локальной симметрии

## 4. Органические светоизлучающие диоды (OLED)

*Электролюминесценция* – это люминесценция среды, возникающая при пропускании через нее электрического тока. Она представляет собой прямое преобразование электрической энергии в световую. Началом эры органической электролюминесценции можно считать открытие Поупом, Хелфричем и Шнайдером в 1960 году электролюминесценции кристаллов антрацена [18]. Важный этап развития органической электролюминесценции начался в 80-х годах с введением Тангом и ВанСлайком комплекса алюминия с 8-оксихинолином ( $AlQ_3$ ) в качестве активного слоя в структуру OLED, это устройство имело яркость более  $1000 \text{ Кд}\cdot\text{м}^{-2}$  при напряжениях меньших 10 В [19]. В 1990 году Барроузом с сотрудниками продемонстрирована возможность использования  $\pi$ -сопряженных полимеров, в частности, поли(фениленвинилена) (PPV), в качестве излучающих слоев в органические светоизлучающие диоды (organic-light-emitting diode, OLED) [20]. В 1991 году Кидо продемонстрировал возможность использования КС РЗЭ как эмиссионных слоев в OLED [12], а в 1999 году Форрест впервые создал OLED на основе фосфоресцентных комплексов иридия(III) [21].

Современное электролюминесцентное устройство представляет собой многослойную гетероструктуру, состоящую из ряда органических слоев, заключенных между катодом и анодом, в которой происходит преобразование электрической энергии в световую в результате рекомбинации электронов и дырок, инжектированных из электродов в эмиссионный слой [22, 23].

Электроны инжектируются из катода, их транспорт осуществляется через зоны проводимости органических слоев, входящих в гетероструктуру. Дырки инжектируются из анода и переносятся через валентные зоны органических материалов. Важно отметить, что в случае молекулярных материалов положение «дна» зоны проводимости примерно соответствует положению низшей свободной молекулярной орбитали материала (LUMO), а потолок валентной зоны - высшей заполненной молекулярной орбитали (HOMO). В случае проводниковых материалов это не вполне верно, однако при описании работы органических светодиодов почти всегда используются именно термины HOMO и LUMO,

в том числе и для OLED на основе люминесцирующих полимеров. Однако, несмотря на различия между положениями орбиталей и зон, это нивелирование понятий является общепринятым.

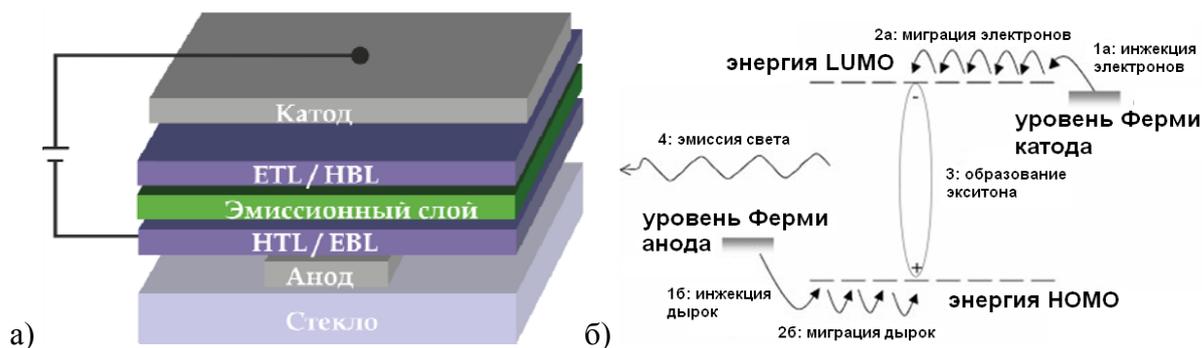


Рис. 26 а) Схема и б) электронная структура OLED [24]

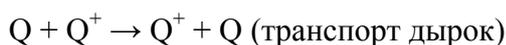
### 3.1. Возбужденное состояние в OLED

Прежде, чем говорить о факторах, влияющих на эффективность электролюминесценции, рассмотрим механизм образования в OLED возбужденного состояния, или экситона. В отличие от неорганического полупроводника, в котором валентная зона и зона проводимости непрерывны по энергии, в органическом молекулярном полупроводнике существуют дискретные, хоть и делокализованные, уровни энергии, по положению примерно соответствующие энергиям орбиталей. При протекании тока от катода в слой молекулярного полупроводника инжектируются электроны, которые занимают низшие свободные молекулярные орбитали молекул полупроводника. В то же время инжекция дырок от анода соответствует окислению материала с потерей электрона, находящегося на высшей занятой молекулярной орбитали. Схемы образования носителей заряда в OLED показаны на Рис. 27.

	дырка (окисление)	электрон (восстановление)	экситон (возбужденное состояние)
Кристаллический полупроводник			
Молекулярный полупроводник			

Рис. 27. Схемы образования носителей заряда в неорганическом и молекулярном полупроводнике [24]

Транспорт носителей заряда в слое материала Q и последующую рекомбинацию носителей заряда можно упрощенно представить в соответствие со схемами:



При рекомбинации носителей заряда происходит перенос электрона с LUMO  $Q^-$  на LUMO  $Q^+$ , что сопровождается образованием одной молекулы в основном состоянии и одной – в возбужденном. Возбужденное состояние может быть как синглетным, так и триплетным, и при этом теоретически вероятность образования триплетного возбужденного состояния в три раза превышает вероятность образования синглетного возбужденного состояния [24] (Рис. 28).

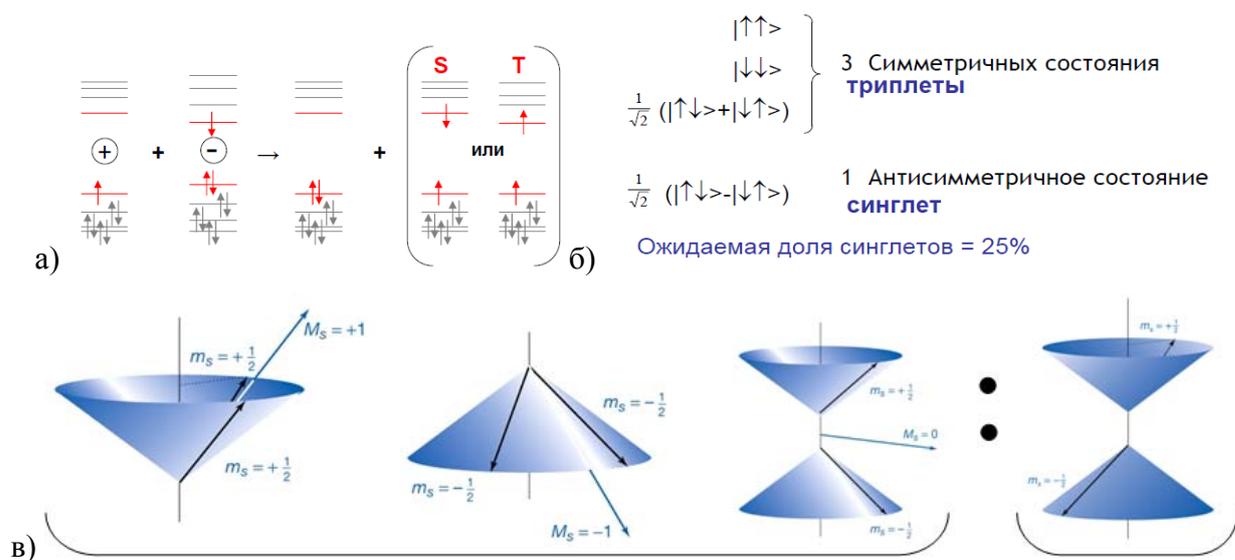


Рис. 28 Схема образования возбужденного состояния в OLED: а) типы возбужденных состояний, б) и в) распределение синглетного и триплетного возбужденных состояний

Таким образом, работа OLED включает инжекцию носителей зарядов, их транспорт, рекомбинацию электронов и дырок с образованием возбужденных состояний или экситонов с последующей их дезактивацией, сопровождающейся излучением света.

Основными факторами, определяющими характеристики OLED, являются:

- 1) эффективность инжекции носителей зарядов из электродов;
- 2) баланс зарядов;
- 3) эффективный транспорт носителей зарядов;
- 4) эффективное образование возбужденного состояния;
- 5) высокий квантовый выход люминесценции;
- 6) эффективная светоотдача.

### 3.2. Инжекция и транспорт носителей заряда

При образовании омического контакта между электродами за счет искривления уровня вакуума происходит выравнивание их энергий Ферми [24] (Рис. 29, б).

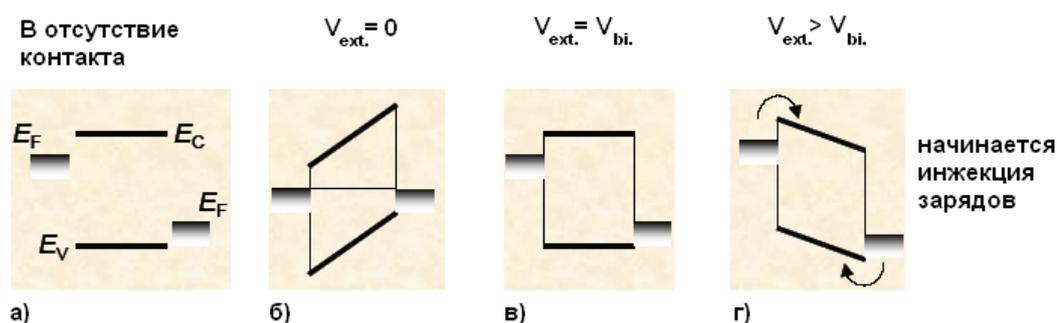


Рис. 29 Искривление зон слоев OLED при приложении напряжения: а) в отсутствие контакта, б) при наличии контакта без внешнего напряжения, в) при приложении внешнего напряжения, равного разнице энергий Ферми электродов  $V_{bi}$ , г) при приложении внешнего напряжения, большего, чем  $V_{bi}$ .

При этом зоны органических полупроводников искривляются. При приложении положительного напряжения между катодом и анодом уровень вакуума начинает выравниваться, и при напряжении, соответствующем разнице энергий Ферми электродов, происходит выпрямление зон (Рис. 29, в). При дальнейшем приложении напряжения уровень вакуума продолжает искривляться, и наклон зон изменяется на противоположный. При достижении напряжения, равного  $V=[E(LUMO)-E(HOMO)]/e$ , где  $E(LUMO)$  и  $E(HOMO)$  – энергии орбиталей материала эмиссионного слоя, приложенная энергия становится достаточной для протекания тока, и становится возможной инжекция носителей заряда (Рис. 29, г). Таким образом, напряжение включения идеального OLED составляет  $V=[E(LUMO)-E(HOMO)]/e$ .

В реальности этого напряжения, однако, недостаточно, поскольку из-за разницы энергий НОМО и LUMO эмиссионного материала и энергий Ферми  $E_F$  материалов катода и анода требуется дополнительная энергия для преодоления электроном энергетического барьера.

Для снижения этого энергетического барьера, а также для того, чтобы уравновесить электронный и дырочный токи, необходимо вводить в структуру OLED дополнительные слои с электронной и дырочной проводимостью, для которых важны не только значения НОМО и LUMO, но и особенности структуры. Так, важно, чтобы проводящий материал не изменял свою структуру при протекании через него тока, поскольку обычно структура заряженной молекулы сильно отличается от структуры нейтральной, что приводит к низкой проводимости.

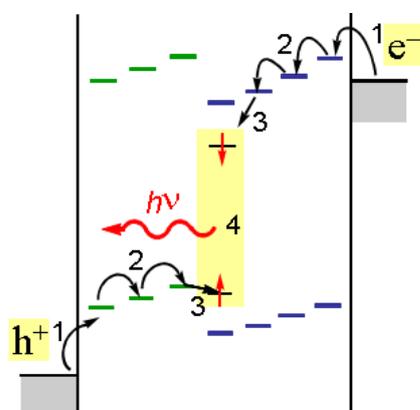
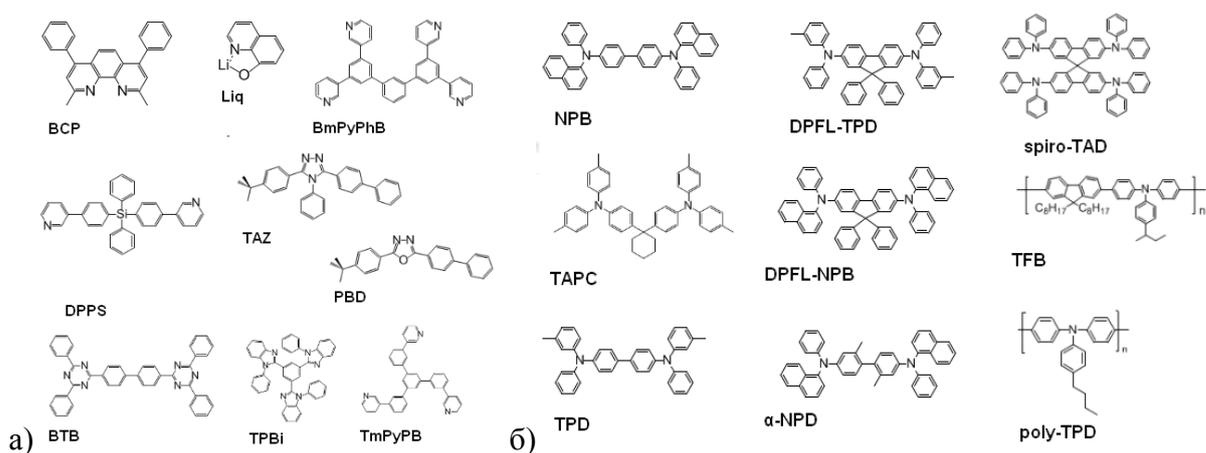


Рис. 30 Гетероструктура OLED с дополнительными слоями с дырочной проводимостью (показаны зеленым) и с электронной проводимостью (показаны синим) [24]

Для решения этой проблемы в качестве проводящих материалов обычно используют либо полимеры, заряд в которых делокализован на нескольких образующих его мономере, либо молекулы, изменение геометрии которых пространственно затруднено, такие как триариламины, которые обладают хорошими дыркопроводящими свойствами за счет несвязанной пары электронов при атоме азота. Кроме того, материалы для транспорта электронов должны быть электрон-дефицитными, а материалы для транспорта дырок - электрон-избыточными. Примеры материалов проводящих слоев приведены на Рис. 31.



**Рис. 31** Формулы соединений, используемых в качестве а) электрон-проводящих и б) дыркопроводящих слоев

Не менее важным является выбор материалов катода и анода. К материалам анода предъявляются следующие требования:

1. Высокая проводимость ( $<10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ );
2. Высокая работа выхода ( $\eta > 4.1 \text{ эВ}$ );
3. Хорошие пленкообразующие свойства и смачиваемость для формирования качественной органической пленки на его поверхности;
4. Прозрачность в видимой области спектра;
5. Химическая и термическая стабильность.

Этим требованиям наиболее полно удовлетворяет индий-оловянный оксид (ITO,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2=90:10$ ,  $\eta > 4.0 \text{ эВ}$ ) [24]). Однако в последнее время появился ряд проблем, связанных с использованием ITO, главная из которых увеличение стоимости индия из-за снижения его ресурсов, что критически увеличивает стоимость светодиода. Кроме того, с развитием органической оптоэлектроники возрастает спрос на гибкие прозрачные проводники, которые могут быть получены на пластиковых подложках, в то же время ITO является чересчур хрупким.

В качестве альтернативы ITO были изучены и такие оксидные материалы как индий-цинковый оксид, фтор-оловянный оксид FTO, алюминий-цинковый оксид AZO, легированные ZnO и  $\text{TiO}_2$  [25, 26], так как эти материалы также давно известны как прозрачные проводники, и развитие их промышленного производства сегодня является основным направлением исследования.

Среди углеродных материалов в качестве материалов анода сейчас в первую очередь рассматриваются нанотрубки, как одно-, так и многостенные [27, 28]. Для этих материалов сопротивление слоя находится в диапазоне 300-2000 Ом/квадрат при прозрачности не меньше 80%. Достоинством этих материалов является низкая стоимость

нанесения пленок. При этом в качестве анода используют как сами тонкие пленки нанотрубок, так и допированный нанотрубками проводящий полимер, в первую очередь PEDOT [29].

Схожие требования предъявляются и к материалу катода. Работа выхода электрона для них должна быть ниже положения LUMO ЭЛ материала. Обычно это металлы, например, кальций, магний-серебряный или литий-серебряный сплав. Проблема поиска материалов катода заключается в том, что подобные металлы либо химически активны (Ca, Ba), либо имеют высокое значение работы выхода (Al, In) [29]. На данный момент наиболее хорошо себя зарекомендовал комбинированный катод LiF/Al [30], а также катод на основе Yb [16, 31].

### 3.3. Выход света из устройства

Большая часть излученного светодиодом света теряется из-за того, что остается в устройстве как в ловушке, в результате чего внешний квантовый выход остается на уровне 20-30%. Поиск методов улучшения выхода света из устройства - outcoupling – очень важная задача [24].

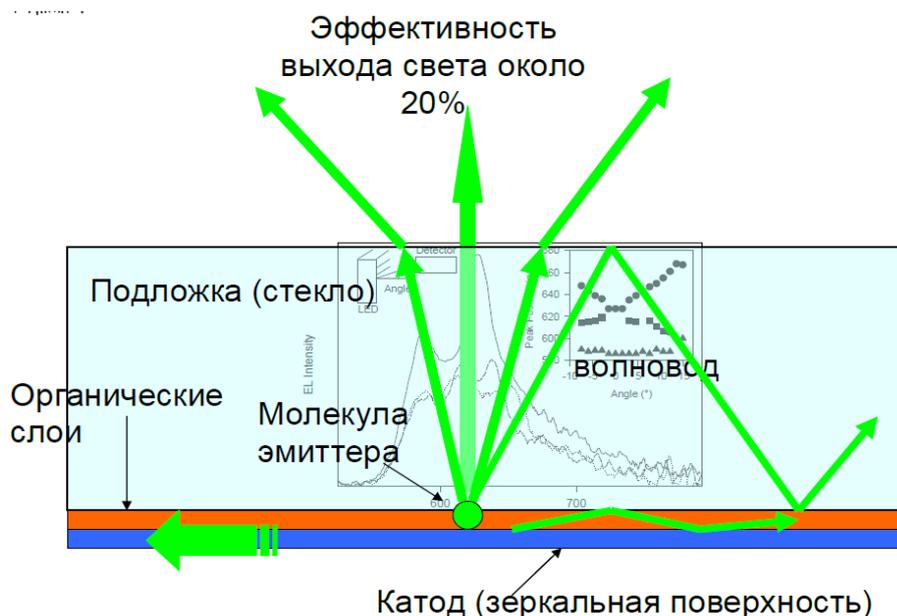
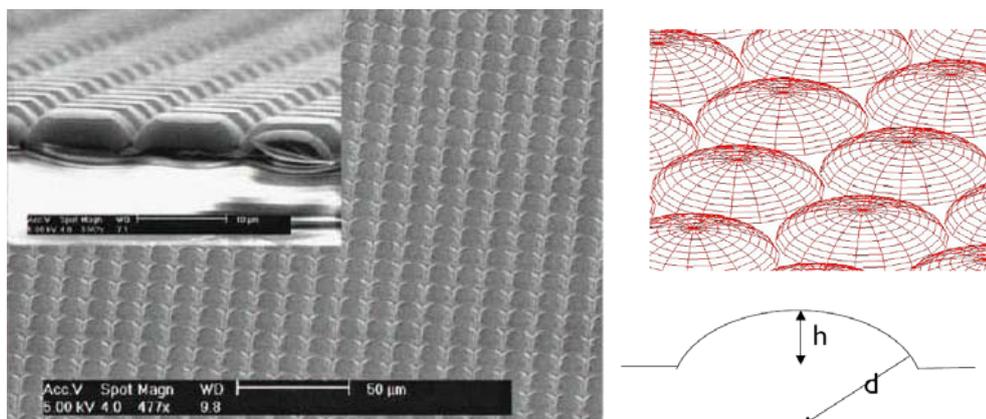


Рис. 32 Схема выхода света из OLED-устройства

Существуют три способа выхода фотонов из органических слоев (Рис. 32) [24]: 1) испускание в окружающую среду через прозрачный анод и подложку (20-30% фотонов, образуемых в конусе излучения с пространственным углом около  $40^\circ$ ), 2) захват фотонов в подложке и 3) захват фотонов в слое ITO и органических слоях. Фотоны, испускаемые под таким углом по механизмам 2) и 3), не выходят через подложку, а захватываются как в волноводе. Чтобы увеличить выход света из устройства, можно использовать подложки с более высоким показателем преломления, чем у органических слоев и анода, которые

имеют показатели преломления всего около 1.8-1.9. Недостатком этого подхода является то, что подложки с высоким показателем преломления ( $>1.8$ ), как правило, хрупкие, дорогие и токсичные.



**Рис. 33 Структурирование подложки для увеличения выхода света из устройства**

Другой способ улучшения выхода света заключается в структурировании активных слоев OLED таким образом, чтобы избежать «эффекта волновода». Это требует структурирования тонких пленок с высоким разрешением, что является сложной задачей, важным моментом в решении которой является шероховатость подложки. Этот метод является довольно трудоемким, однако на сегодняшний день рассматривается как один из самых перспективных методов увеличения выхода света. Важно отметить, что в отличие от выбора материалов OLED, который активно проводится в научно-исследовательских лабораториях, задачу увеличения выхода света сейчас решают в основном коммерческие компании.

### **3.4. Материалы эмиссионных слоев**

Несомненно, самым важным компонентом OLED является электролюминесцентный материал. Этот материал должен обладать высоким квантовым выходом фотолюминесценции PLQY, который является линейным сомножителем в выражении для квантового выхода электролюминесценции [24]:

$$EQE = \eta_{inj} \cdot \eta_{exc} \cdot \eta_{rec} \cdot PLQY \times \eta_{ext}, \text{ где}$$

EQE – внешний квантовый выход электролюминесценции,

$\eta_{inj}$  – эффективность инжекции носителей заряда,

$\eta_{exc}$  – эффективность образования экситона,

$\eta_{rec}$  – эффективность рекомбинации носителей заряда,

PLQY – квантовый выход фотолюминесценции и

$\eta_{ext}$  – эффективность выхода света из устройства.

Для характеристики электролюминесценции используют и другие параметры, которые линейно связаны с внешним квантовым выходом. Например, внутренний квантовый выход  $IQE = EQE/\eta_{ext}$  и энергетический квантовый выход  $\eta = (V_{phot.}/V_{el.}) \times EQE$ , где  $V_{phot.}$  – энергия излученного кванта света в вольтах ( $V_{phot.} = E_{phot.}/e$ ), а  $V_{el.}$  – приложенное напряжение.

Важным параметром, от которого зависит эффективность электролюминесценции, является эффективность формирования возбужденного состояния. В случае флуоресцирующих материалов она составляет 25%, а в случае фосфоресцирующих – 75% (см. раздел 3.1. *Возбужденное состояние в OLED*). В случае эффективного внутрисистемного переноса эффективность формирования возбужденного состояния фосфоресцирующих материалов может достигать 100%. В последнее время ведется активный поиск материалов с эффективным обратным внутрисистемным переносом, который позволит получать флуоресцирующие материалы с эффективностью формирования экситона больше 25% [32].

Кроме высоких значений  $\eta_{exc}$  и PLQY к эмиссионным материалам предъявляются и другие требования, а именно [30]:

1. длительное время жизни ( $>10000$  часов при  $850 \text{ Кд/м}^2$ );
2. химическая и термическая стабильность ( $>300 \text{ }^\circ\text{C}$ );
3. электронная и дырочная проводимость ( $>10^4 \text{ См/см}$ );
4. способность к образованию однородных непрерывных аморфных пленок [32] с низкой шероховатостью ( $\sim 5 \text{ нм}$ ). В случае сильно шероховатых, неоднородных пленок возникает локальный перегрев вещества и его разрушение в режиме работы устройства [34].

В настоящее время основными материалами, используемыми в качестве активных слоев органических электролюминесцентных устройств являются:

1. органические сопряженно-полимерные соединения и комплексы *s*-, *p*- и *d*- элементов, относящиеся к флуоресцирующим соединениям,
2. комплексы металлов платиновой группы,
3. комплексы РЗЭ с органическими лигандами.

Среди известных недостатков полимерных эмиссионных слоев OLED можно указать следующие:

1. Способность к окислению и неустойчивость к воздействию влаги;
2. Трудность контроля степени полимеризации;
3. Нестабильность кристаллических структур в некоторых температурных интервалах;
4. Низкая эффективность устройства (до 25 %), т.к. его эффективность определяется

долей инжектированных электронов и дырок, которые рекомбинируют с образованием излучающих спиново-синглетных состояний чаще, чем не излучающих спиново-триплетных состояний.

Использование координационных соединений  $s$ -,  $p$ - и  $d$ - элементов позволяет решить практически все эти проблемы. Однако в этом случае люминесценция также обусловлена флуоресценцией органического лиганда, поэтому квантовый выход электролюминесценции не может превышать 25%.

Комплексы металлов платиновой группы (в первую очередь иридия) и РЗЭ(III) относятся к фосфоресцирующим соединениям, потому что величина квантового выхода их электролюминесценции может достигнуть 100%. В настоящее время химия металлоорганических соединений иридия находится на очень высоком уровне из-за теоретического моделирования структуры и свойств этих соединений и их модификации, приводящей как к достижению фактических квантовых выходов до 100%, так и плавному изменению длины волны люминесценции. Так, с использованием соединений иридия сегодня получены OLED с рекордными характеристиками, в том числе и излучающие в синем диапазоне (EQE = 17%) [35]. Несмотря на это, высокая стоимость иридия не позволяет усомниться в необходимости поиска других соединений, не уступающих по производительности соединениям иридия, однако значительно более дешевых. К таким материалам относятся КС РЗЭ(III), в спектрах люминесценции которых, к тому же, проявляются гораздо более узкие пики излучения (ширина на полувысоте 10 нм). Поиск новых комплексов РЗЭ(III) с органическими лигандами, обладающих высоким квантовым выходом люминесценции, а также создание эффективных OLED на их основе, является перспективным направлением исследования.

## **5. Список литературы**

1. М.Н. Бочкарев, А.Г. Витухновский, М.А. Каткова. Органические светоизлучающие диоды (OLED), Нижний Новгород: Деком, 2011
2. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons: New York, 1988
3. M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. Teresa Gandolfi. *Handbook of Photochemistry*, 3<sup>rd</sup> Edition, The CRC Press. New York, 2006
4. G.A. Grosby, R.E. Whan, J.J. Freeman, Spectroscopic studies of rare earth chelates // *The J. Chem. Phys.* 66 (1962) 2493
5. A.A. Kaminskii. *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes*. The CRC Press. New York, 1996
6. G.H. Dieke. *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. Interscience Publishers. New York, 1968
7. G. Blasse, B.C. Grabmeier. *Luminescent Materials*. Springer Verlag. Berlin, 1994
8. S.A. Weissman, Intramolecular energy transfer: the fluorescence of complexes of europium // *The J. Chem. Phys.* 10 (1942) 214
9. A.P.B. Sinha, Fluorescence and Laser Action in Rare Earth Chelates // *Spectrosc. Inorg.Chem.* 2 (1971) 255
10. J.-C. G. Bünzli, Rare earth luminescent centers in organic and biochemical compounds, в: *Spectroscopic properties of rare-earths in optical materials* (Eds.: G. Liu, B. Jacquer), Berlin: Springer-Verlag, 2005, Ch. 11
11. Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко, Н.П. Ефрюшина, С.В. Бельтюкова. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. Киев: Наук. Думка. 1989
12. J. Kido, Y. Okamoto, *Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials* // *Chem. Rev.* 102 (2002) 2357
13. Y. Zheng, J. Lin, Y. Liang, Q. Lin, Y. Yu, Q. Meng, Y. Zhou, S. Wang, H. Wang and H. Zhang, A comparative study on the electroluminescence properties of some terbium P-diketonate complexes // *J. of Mater. Chem.* 11 (2001) 2615
14. B. Yan, H. Zhang, S. Wang, J. Ni, Intramolecular energy transfer mechanism between ligands in ternary rare earth complexes with aromatic carboxylic acids and 1,10-

- phenanthroline//*J. of Photochem. and Photobiology A: Chemistry* 116 (1998) 209
15. M. Hilder, M. Lezhnina, M.L. Cole, C.M. Forsyth, P.C. Junk, U.H. Kynast, Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state: Part 2. Polar substituted benzoates // *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* 217 (2011) 76
  16. M.A. Katkova, V.A. Ilichev, A.N. Konev, I.I. Pestova, G.K. Fukin, M.N. Bochkarev, 2-Mercaptobenzothiazolate complexes of rare earth metals and their electroluminescent properties // *Organic Electronics*, 10 (2009) 623
  17. X.-C. Gao, H. Cao, C.-H. Huang, S. Umitani, G.-Q. Chen, P. Jiang, Photoluminescence and electroluminescence of a series of terbium complexes // *Synth. Met.* 99 (1999) 127
  18. M. Pope, H.P. Kallmann, P.J. Magnante, Electroluminescence in Organic Crystals // *J. Chem. Phys.* **38** (1962) 2042
  19. C.W. Tang, S.A. Vanslyke, Organic Electroluminescent Diodes // *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913
  20. J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay et. al., Light-Emitting Diodes based on conjugated polymers // *Nature* 347 (1990) 539-541
  21. D. Vaufrey, M. Ben Khalifa, J. Tardy, C. Ghica, M.G. Blanchin, C. Sandu, J.A. Roger, ITO-on-top organic light-emitting devices: a correlated study of opto-electronic and structural characteristics // *Semiconductor Science and Technology* 18 (2003) 253-260
  22. T. Justel, H. Nikol, C. Ronda, New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 37 (1998) 3084.
  23. A.F. Rausch, M.E. Thompson, H. Yersin, Triplet state relaxation processes of the OLED emitter Pt(4,6-dFppy)(acac) // *Chemical Physics Letters* 468 (2009) 46
  24. C.R. Ronda. Luminescence: from theory to applications. Wiley VCH. Weinheim, 2008
  25. F. Xu, W. Zhu, L. Y., Hong Xu, L. H. Xiong, J. H. Li, Single walled carbon nanotube anodes based high performance organic light-emitting diodes with enhanced contrast ratio // *Organic Electronics* 13 (2012) 302
  26. S.-M. Lee, C. S. Choi, K. C. Choi, H.-C. Lee, Low resistive transparent and flexible ZnO/Ag/ZnO/Ag/WO<sub>3</sub> electrode for organic light-emitting diodes // *Organic Electronics* 13 (2012) 1654
  27. J.-C. P. Gabriel, 2d Réseaux 2d aléatoires à nanotubes de carbone// *C. R. Physique*, 11 (2010) 362
  28. S.-H. Jo, Y.-K. Lee, J.-W. Yang, W.-G. Jung, J.-Y. Kim, Carbon nanotube-based flexible transparent electrode films hybridized with self-assembling PEDOT // *Synthetic Metals*, 162 (2012) 1279
  29. E.I. Haskal, M. Büchel, P.C. Duineveld, A. Sempel, P. Van de Weijer, Passive-matrix

- polymer light-emitting displays // *MRS Bull.* 27 (2002) 864
30. Z. Li, H. Meng, *Organic Light-Emitted Materials and Devices*. London, New York: Taylor and Francis Group. Boca Raton. 2006. Ch.3
  31. V.A. Ilichev, M.A. Katkova, S.Yu. Ketkov, N.A. Isachenkov, A.N. Konev, G.K. Fukin, M.N. Bochkarev, Scandium 2-mercaptobenzothiazolate: Synthesis, structure and electroluminescent properties // *Polyhedron*, 29 (2010) 400
  32. K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato, Ch. Adachi, Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion // *Nature Photonics*, 6 (2012) 253
  33. G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*. Berlin: Springer-Verlag. 1991. Ch. 4.
  34. P. Schouwink, A. M. Schafer, C. Seidel, H. Fuchs, Influence of molecular aggregation on the device properties of organic light emitting diodes // *Thin Solid Films* 372 (2000) 163
  35. E. Polikarpov, J.S. Swensen, N. Chopra, F. So, A.B. Padmaperuma, An ambipolar phosphine oxide-based host for high power efficiency blue phosphorescent organic light emitting devices // *Applied Physics Letters* 94 (2009), art. no. 223304
  36. В.И. Спицын, Л.И. Мартыненко. Координационная химия редкоземельных элементов. Издательство Московского Университета. Москва, 1979
  37. В.И. Минкин. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения. Издательство Ростовского Университета. Ростов, 1980
  38. H. Bußkamp, G.B. Deacon, M. Hilder, P.C. Junk, U.H. Kynast, W.W. Lee, D.R. Turner, Structural variations in rare earth benzoate complexes. Part I. Lanthanum // *CrystEngComm.*, 9 (2007) 394
  39. G. B. Deacon, S. Hein, P. C. Junk, T. Justel, W. Lee and D. R. Turner, Structural variations in rare earth benzoate complexes. Part II. Yttrium and terbium // *CrystEngComm*, 9 (2007) 1110