# Лекция № 3. Органические электролюминесцентные устройства.

В лекции дается определение электролюминесценции, рассмотрены открытия, которые послужили толчком к развитию электролюминесцентных устройств (ЭЛУ) (раздел 1), описаны структура и принцип работы ЭЛУ (раздел 2) и рассмотрены физические основы процессов инжекции, рекомбинации и транспорта носителей зарядов в ЭЛУ (раздел 3).

## 1. Электролюминесценция. История открытия.

*Электролюминесценция* – это люминесценция среды, возникающая при пропускании через нее электрического тока. Она представляет собой прямое преобразование электрической энергии в световую. Открытия, которые легли в основу развития ЭЛУ, представлены в табл. 2-1. Особо следует отметить два открытия, которые явились толчком к созданию электролюминесцентных устройств (organic light emitting device, ОЭЛУ, OLED) и интенсивному развитию этой области исследований. В 80-х годах *Танг* и *ВанСлайк* показали, что введение дополнительного слоя с дырочной проводимостью в ЭЛУ позволяет понизить рабочее напряжение и существенно увеличить квантовую эффективность электролюминесценции. В качестве активного слоя в ЭЛУ был использован комплекс алюминия с 8-оксихинолином ($AlQ_3$). Их устройство имело яркость более 1000 Кд·м$^{-2}$ при напряжениях, меньших 10 В. В 1990 году *Барроузом* с сотрудниками продемонстрирована возможность использования π-сопряженных полимеров, в частности, поли(фениленвинилена) (PPV), в качестве излучающих слоев в ЭЛУ.

**Таблица 2-1.**

Основные открытия, которые легли в основу развития ЭЛУ.

| ***Годы*** | ***Открытие*** |
|---|---|
| 1960 – 1965 | *Поуп*, *Хелфрич* и *Шнайдер*: электролюминесценция кристаллов антрацена |
| 1973 | Использование поли(винил)карбазола в качестве проводника с дырочной проводимостью |
| 1980 – 1985 | Использование органических проводников в копировальных аппаратах и лазерных принтерах (Xerox®) |
| 1987 | *Танг* и *Ван-Слайк*: первое многослойное ЭЛУ на основе 8-оксихинолината алюминия ($AlQ_3$) |
| 1990 | *Барроуз*, *Френд*: ЭЛУ на основе сопряженных полимеров |
| 1991 | *Кидо*: использование координационных соединений лантанидов(III) как эмиссионных слоев в ЭЛУ |
| 1999 | *Форрест с сотр.*: ЭЛУ на основе фосфоресцентных комплексов иридия(III) |

## 2. Структура и принцип работы ЭЛУ.

Современное электролюминесцентное устройство представляет собой сэндвичевую структуру, 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 (рис. 2-1). Электроны инжектируются из катода, их транспорт осуществляется через нижнюю свободную молекулярную орбиталь (LUMO), при этом дырки инжектируются из анода и переносятся через высшую занятую молекулярную орбиталь (HOMO). HOMO аналогична валентной зоне, а LUMO – зоне проводимости в полупроводниковых материалах.

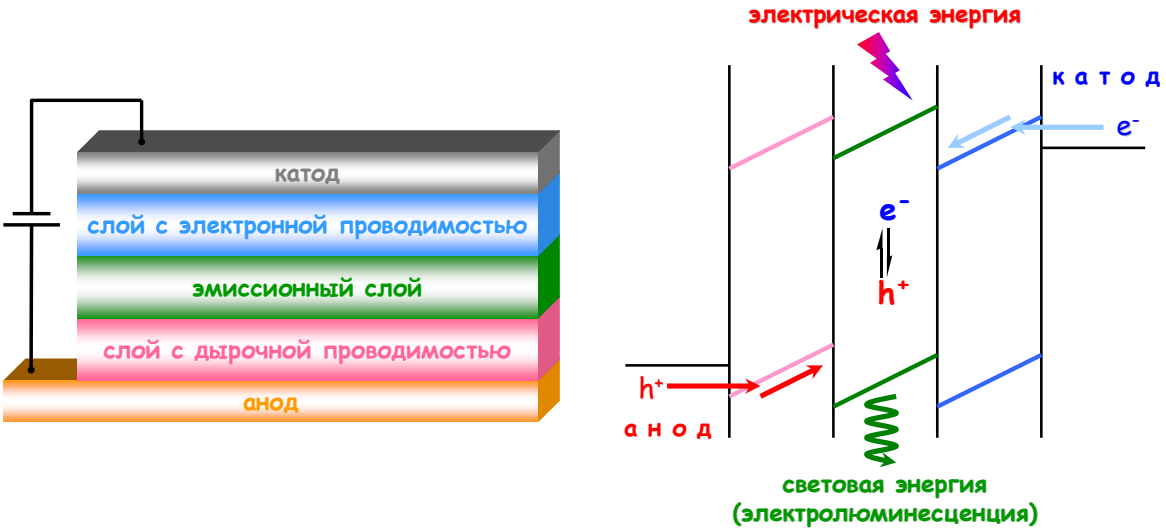


**Рис. 2-1.** Структура электролюминесцентного устройства и энергетическая схема инжекции носителей заряда в эмиссионный слой.

Таким образом, работа ЭЛУ включает инжекцию носителей зарядов (раздел 3.1), их транспорт (раздел 3.2), рекомбинацию электронов и дырок с образованием возбужденных состояний или экситонов (раздел 3.3) с последующей их дезактивацией, сопровождающейся излучением света. Основными факторами, определяющими характеристики ЭЛУ (см. раздел II, лекция № 4) являются:

1) эффективность инжекции носителей зарядов из электродов;
2) баланс зарядов;
3) спиновая мультиплетность люминесцентного состояния;
4) квантовый выход люминесценции;
5) эффективная светоотдача.

Инжекция зарядов и их транспорт являются главными факторами, определяющими рабочее напряжение и эффективность люминесценции ЭЛУ. В настоящий момент установлено, что в устройствах дырочный ток ограничен инжекцией носителей зарядов, а на электронный ток значительное влияние оказывает присутствие ловушек, возникающих

на границе металл/органика. Для того чтобы увеличить эффективность инжекции зарядов, очень важен выбор эффективно инжектирующих катодных материалов и подходящая обработка поверхности анода.

В качестве материалов катода в ЭЛУ должны быть использованы материалы, обладающие:

1) высокой проводимостью;
2) низким значением энергии Ферми ($E_F$), соответствующим положению LUMO вещества органического слоя, для осуществления эффективной инжекции электронов;
3) пленкообразующими свойствами и адгезионной способностью для обеспечения хорошего контакта с соответствующими органическими слоями;
4) высокой стабильностью (как термической, так и химической);
5) хорошей отражающей способностью.

Для большинства органических материалов, используемых в ЭЛУ, $E_{LUMO}$ лежит в интервале от 2 до 3 эВ. Все металлы со значениями $E_F$, находящимися в этом диапазоне (например, кальций ($E_F$ = 3 эВ), литий ($E_F$ = 2.95 эВ), иттербий ($E_F$ = 2.63 эВ)), являются чувствительными к воздействию окружающей среды и вступают в реакции с материалами органических слоев, что приводит к нестабильности рабочих характеристик ЭЛУ. Использование же устойчивых к воздействию внешней среды материалов, таких как Al ($E_F$ = 4.3 эВ), ограничено из-за относительно высокого значения работы выхода, что повышает рабочее напряжение, уменьшает квантовую эффективность и время жизни ЭЛУ. В настоящее время в результате интенсивных исследований найдено решение этой проблемы при использовании:

1) в качестве материала катода различных сплавов: Mg:Ag (10:1) ($E_F$ = 3.7 эВ) и Al:Li (99:1) ($E_F$ = 2.9 эВ);
2) дополнительных слоев соединений щелочных металлов между органическим слоем и Al, состава X/Al (X = LiF, CsF, или X = $M_2O$, $MBO_2$, $M_2SiO_3$, $M_2CO_3$, или $CH_3COOM$, M = Li, Na, K, Rb, Cs);
3) дополнительного слоя оксида алюминия $Al_2O_3$/Al.

Материалы анода, используемые в ЭЛУ, должны обладать:

1) высокой проводимостью для уменьшения сопротивления на границе между контактами;
2) высоким значением энергии уровня Ферми (> 4.1 эВ), соответствующим положению HOMO органического слоя, для обеспечения эффективной инжекции дырок;

3) низким удельным сопротивлением;
4) способностью к образованию пленочных покрытий высокого качества;
5) высокой адгезионной способностью к соответствующим материалам органических слоев;
6) высокой стабильностью как термической, так и химической;
7) прозрачностью в видимом диапазоне света.

Наиболее часто используется твердый раствор оксидов индия и олова (ITO), так как он наиболее полно удовлетворяет вышеизложенным критериям. Этот материал имеет состав $In_2O_3$:$SnO_2$ (90:10), значение энергии уровня Ферми ~4,7 эВ, удельное сопротивление ~$2\cdot10^{-4}$ Ом·см$^{-1}$, обладает n-типом проводимости и прозрачностью в видимом диапазоне спектра (~90%). Основным его недостатком является сильная зависимость электрических свойств от способа получения и обработки поверхности. Решением этой проблемы может быть:

1) Выбор подходящего способа обработки поверхности ITO;
2) Поиск новых материалов. В настоящее время как альтернатива ITO предложены смешанные оксиды типа $Ga_xIn_ySn_zZn_tO_3$ (x+y+z+t = 2), в которых в зависимости от состава положение уровня Ферми может варьироваться от 5.2 до 6.1 эВ, оксид цинка, допированный цирконием (ZZO), галлием (GZO) или алюминием (AZO)), а также углеродные нанотрубки и сетка из тонких металличеких проволок (см. http://www.nanometer.ru/2007/04/26/oled.html);
3) Введение буферных слоев. Последний вариант, помимо повышения эффективности инжекции дырок, позволяет улучшить качество поверхности ITO. Наиболее часто используемыми буферными слоями являются фталоцианин меди(II) (CuPc) и поли(3,4-этилендиокситиофен):поли(4-стирен) сульфонат (PEDOT:PSS) (рис. 2-2).

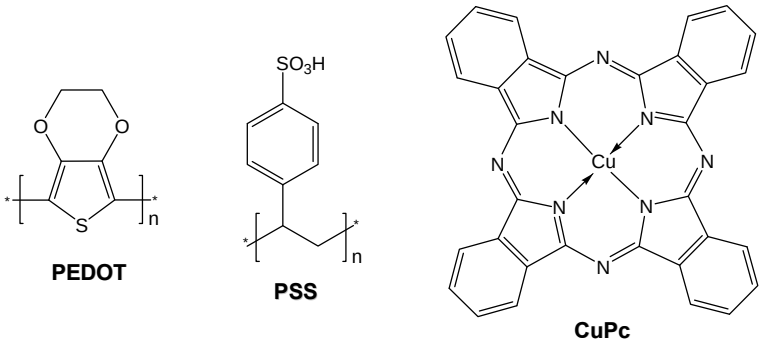


**Рис. 2-2.** Структурные формулы материалов буферных слоев.

Кроме того, так как эффективность ЭЛУ определяется энергетическими барьерами, которые преодолевают электроны и дырки (раздел 3.1), а также транспортом носителей зарядов в эмиссионный слой (раздел 3.2), важным является подбор слоев с электронной и

дырочной проводимостью. Роль этих слоев в структуре ЭЛУ сводится, с одной стороны, к уменьшению энергетического барьера, а, следовательно, к облегчению инжекции носителей зарядов и, с другой стороны, к улучшению баланса между электронным и дырочным токами за счет предотвращения сквозного протекания носителей сквозь структуру. Материалы этих слоев должны обладать подходящим потенциалом ионизации и сродством к электрону, чтобы обеспечивать эффективную инжекцию носителей зарядов из электродов и последующий их транспорт в эмиссионный слой. В качестве слоев с дырочной проводимостью используются азотсодержащие ароматические соединения, например, поли(*N*-винилкарбазол) (PVK), *N*,*N*'-дифенил-*N*,*N*'-(3-метилфенил)-1,1'-бифенил-4,4'-диамин (TPD). Наиболее часто применяемыми слоями с электронной проводимостью являются $AlQ_3$ и 2-*трет*-бутилфенил-5-бифенил-1,3,4-оксадиазол (PBD) (рис. 2-3).

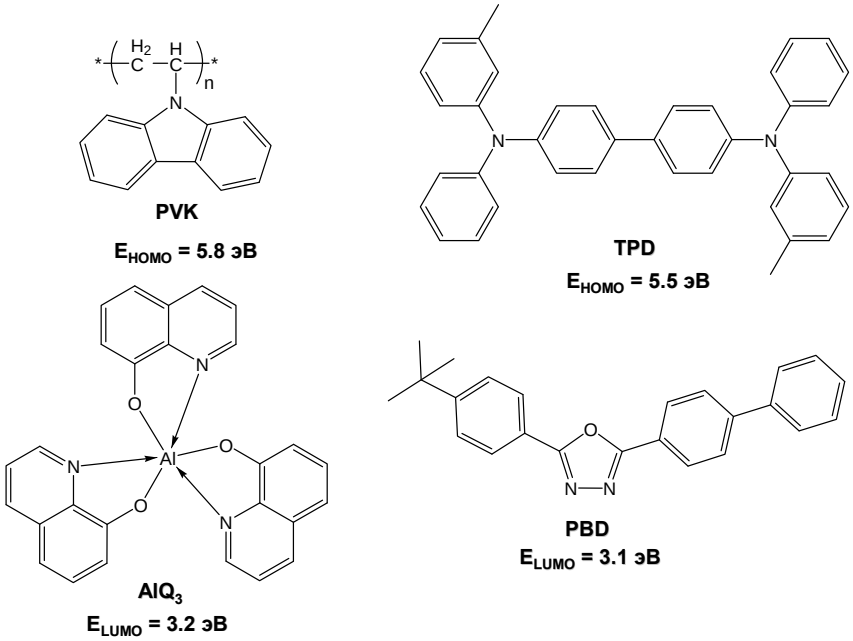


**Рис. 2-3.** Структурные формулы материалов с дырочной, электронной проводимостью и значения энергий HOMO, LUMO.

Однако, даже при осуществлении эффективной инжекции и транспорта носителей заряда в эмиссионный слой, эффективность ЭЛУ и стабильность его работы зависят от свойств ЭЛ материала. Поэтому выбор материала эмиссионного слоя чрезвычайно важен, он служит источником излучения и должен обладать:

1) высокой интенсивностью фотолюминесценции;
2) как электронной, так и дырочной проводимостью;
3) электрохимической и термической устойчивостью;
4) способностью к образованию однородных гладких пленок.

Используемые в настоящее время материалы эмиссионных слоев можно разделить на три группы:

1) сопряженные полимеры;
2) комплексы s, p, d-элементов с органическими лигандами;
3) комплексы лантанидов(III) с органическими лигандами.

Сопряженные органические полимеры обладают уникальными физико-химическим свойствами:

1) способность к эффективной инжекции, транспорту зарядов;
2) высокая интенсивность фотолюминесценции;
3) легкость управления цветом люминесценции путем варьирования молекулярной структуры полимера;
4) хорошие пленкообразующие свойства;
5) возможность покрывать большие площади различной конфигурации, а также
6) достаточно простой (а, следовательно, дешевой) технологией изготовления.

Использование сопряженных полимеров в качестве эмиссионных слоев позволило значительно снизить рабочее напряжение светоизлучающих диодов, увеличить яркость и эффективность, а присуждение Нобелевской премии в 2000 году “за открытие и разработку проводящих полимеров” способствовало активному поиску новых полимерных материалов и усовершенствованию технологии производства дисплеев на основе светоизлучающих диодов. Однако полимерные светоизлучающие материалы имеют и определенные недостатки:

1) легко окисляются, подвержены воздействию влаги и атмосферы (что резко сокращает время жизни и требует усложнения конструкции дисплея);
2) термически и фотохимически неустойчивы;
3) имеют широкую полосу излучения (полуширина пика ~200 нм, невозможность получения “чистых” цветов);
4) обладают нестабильной кристаллической структурой в некоторых температурных интервалах;
5) трудно контролировать степень полимеризации;
6) квантовый выход электролюминесценции теоретически может достигать только 25% (см. подробнее раздел рекомбинация электронов и дырок в соответствии со спиновой статистикой). Электрон-дырочная рекомбинация приводит к образованию 75% триплетных и 25% синглетных экситонов; в случае сопряженных органических полимеров только синглетные экситоны могут проявлять

электролюминесценцию, триплетные же экситоны переходят в основное состояние за счет процессов безызлучательной дезактивации.

*Экситон* (от лат. *excito* – возбуждаю) – мигрирующее в кристалле возбуждение, не связанное с переносом электрического заряда и массы. Хотя экситон состоит из электрона и дырки, его следует считать самостоятельной элементарной частицей в случаях, когда энергия взаимодействия электрона и дырки того же порядка, что и энергия их движения, а энергия взаимодействия между двумя экситонами мала по сравнению с энергией каждого из них. Экситон можно считать элементарной квазичастицей в тех явлениях, в которых он выступает как целое образование, не подвергающееся воздействиям, способным его разрушить.

Использование комплексов s, p, d-элементов с органическими лигандами помогает устранить некоторые недостатки сопряженных полимеров: повысить термическую, химическую и фотохимическую устойчивость, а, следовательно, стабильность работы светоизлучающих диодов (см. раздел III, лекция №5). Для фосфоресцентных комплексов d-элементов ($Ir^{III}$, $Os^{II}$, $Pt^{II}$, $Ru^{II}$, $Re^{I}$) снимается ограничение на квантовую эффективность (см. раздел III, лекция №6).

В координационных соединениях лантанидов(III) с органическими лигандами, благодаря иному механизму люминесценции, также снимается ограничение на квантовую эффективность, как и в случае фосфоресцентных материалов, кроме того, для комплексов лантанидов(III) характерна узкополосная люминесценция, обусловленная f–f переходами, что решает проблему получения “чистых” цветов (см. раздел III, лекции №№7, 8).

## 3. Физические основы работы ЭЛУ.

### 3.1. Механизмы инжекции носителей зарядов.

В настоящее время для описания инжекции носителей зарядов в структуре ЭЛУ используются два классических механизма: 1) *туннельной инжекции Фаулера-Нордгейма* и 2) *термоионной эмиссии Ричардсона-Шоттки* (рис. 2-4). Исследования показали, что при больших электрических полях имеет место туннельная инжекция, а при малых – термоионная эмиссия. Плотность тока туннельной инжекции определяется формулой:

$$J_{FN} = \frac{Ae^2F^2}{\Phi\alpha^2k^2}\exp\left(\frac{2\alpha\Phi^{3/2}}{3eF}\right), \qquad (2\text{-}1)$$

где $A$ – постоянная Ричардсона, $\alpha = 4\pi\sqrt{2m/h}$, $e$ и $m$ – заряд и масса электрона, $k$ – постоянная Больцмана, $h$ – постоянная Планка, $\Phi$ – работа выхода, $F$ – напряженность электрического поля.

Ток термоионной эмиссии:

$$J_{RS} = AT^2 \exp\left(\frac{\Phi - \delta\sqrt{E}}{kT}\right), \qquad (2\text{-}2)$$

где $\delta = \sqrt{e^3 / 4\pi\varepsilon\varepsilon_0}$ , $\varepsilon$ - диэлектрическая постоянная, T – температура.

Как следует из формул (2-1), (2-2) ток инжектированных носителей определяется, главным образом, величинами напряженности электрического поля и работы выхода, или барьером, зависящим от сродства к электрону или потенциала ионизации органического материала.

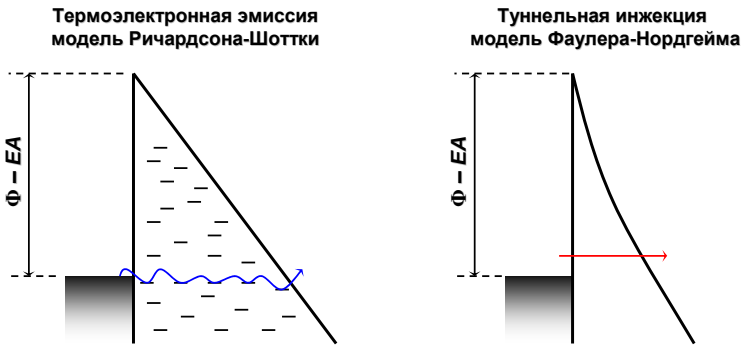


**Рис. 2-4.** Модели инжекции носителей зарядов.

*Форрест с сотр.* предсказывают также механизм инжекции, связанный с заполнением ловушек на границе металл/органический слой. В действительности для описания работы реальных ЭЛУ используется комбинация существующих механизмов инжекции.

Необходимо отметить, что, так как ЭЛУ представляет собой многослойную структуру, явления на границах раздела металл/органика и органика/органика играют очень важную роль при работе устройств. На границе металл/органика, величина барьеров, которые необходимо преодолевать электронам ($\Phi_e$) и дыркам ($\Phi_h$), зависит от положения HOMO и LUMO органического слоя по отношению к уровню Ферми ($E_F$). Если построить энергетическую диаграмму относительно уровня вакуума ($E_{vac}$), $\Phi_h$ будет равен разнице между потенциалом ионизации ($IP$) и работой выхода металла ($\Phi_M$) ($\Phi_h = IP - \Phi_M$), а $\Phi_e$ – разнице между $\Phi_M$ и сродством к электрону ($EA$) органического слоя ($\Phi_e = \Phi_M - EA$). $IP$ и $E_F$ могут быть определены из фотоэлектронных спектров органической и металлической пленок, соответственно. Величина $EA$ обычно оценивается по величине $IP$ и разнице между уровнями HOMO и LUMO; последняя может быть определена на основе оптических измерений. В реальных системах предположение о существовании общего уровня вакуума не является вполне обоснованным. В большинстве случаев при осаждении

пленок органических материалов на металлическую поверхность возникает “дипольный слой” на границе металл/органика. Образование такого слоя может быть результатом действия многих факторов, например, переноса заряда через границу раздела, перераспределения электронных облаков, химической реакции, а также других типов перераспределения электронного заряда. Это приводит к резкому смещению электрического потенциала вдоль дипольного слоя и, как следствие, к “смещению” на величину $\Delta$ идеального уровня вакуума на границе раздела. Величина $\Delta$ зависит от величины дипольного момента. Схематическая энергетическая диаграмма расположения уровней на границе раздела металл/органика в случае отсутствия и при образовании дипольного слоя представлена на рис. 2-5а и 2-5б, соответственно. Так, во втором случае, $\Phi_e = \Phi_M - EA - \Delta$, а $\Phi_h = IP - \Phi_M + \Delta$. Экспериментальные данные фотоэлектронной спектроскопии для металлической и органической пленок представлены на рис. 2-5в.

Приведем некоторые выводы, сделанные на основании анализа экспериментальных данных:

1) В общем случае, энергетическая разница между металлическим и органическим слоем отрицательна (уровень вакуума понижается, $\Delta<0$). Исключение составляют случаи, когда сильные электроноакцепторные группы, такие как, например, атомы фтора, контактируют с поверхностью;
2) Чем больше величина работы выхода металла, тем больше величина смещения $\Delta$;
3) Дипольный слой на границе органика/органика обычно пренебрежимо мал; только в случае границ раздела между сильным донором и сильным акцептором может существовать барьер ~ 0.2–0.3 эВ за счет процессов переноса заряда;
4) В целом же, образование дипольного слоя на границах раздела металл/органика является очень многофакторным процессом, и требует дальнейшего изучения.

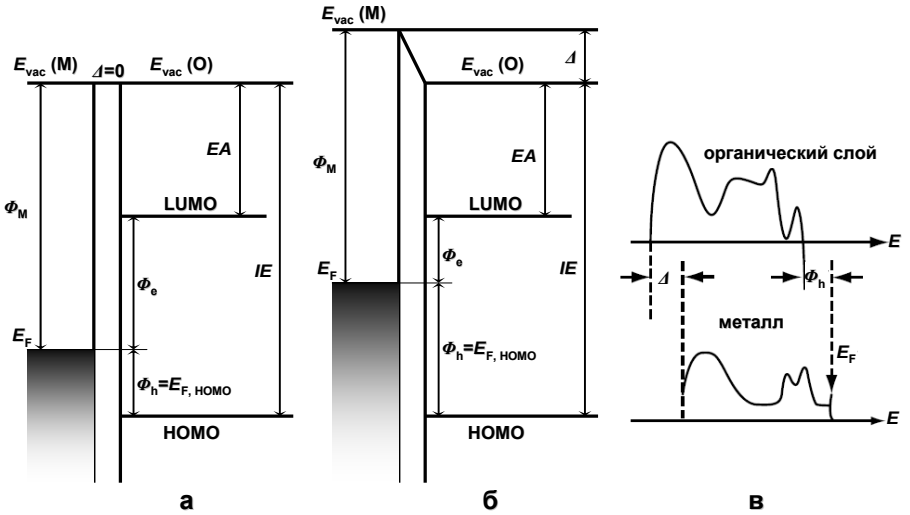

**Рис. 2-5.** Схематическая энергетическая диаграмма границы раздела металл/органический слой при (а) отсутствии и (б) образовании диполей ($\Delta$>0), (в) фотоэлектронные спектры металла и органического слоя.

### 3.2. Модели транспорта носителей зарядов.

На сегодняшний день предложены три основные модели транспорта зарядов в неупорядоченных органических средах: 1) *модель прыжкового транспорта* по центрам с гауссовым распределением энергетических уровней, 2) *поляронная модель*, 3) *модель дипольных ловушек* (транспортных центров).

*Прыжковый транспорт по центрам с гауссовым распределением энергетических уровней.* Теория была развита *Басслером с сотр*. Органическую матрицу представляют кубической решеткой с ребром *a*, в каждом узле которой расположен транспортный центр. Положение энергетического уровня *E*, участвующего в транспорте зарядов, для каждого центра есть независимая случайная величина из-за различного влияния окружения. Соответствующая плотность состояний описывается гауссовым распределением:

$$\rho(E) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right). \qquad (2\text{-}3)$$

Зависимость подвижности от температуры и напряженности поля при $\Sigma \geq 1.5$ можно записать в виде:

$$\mu = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3T}\right)^2\right] \exp\left(-C\left[\left(\frac{\sigma}{T}\right)^2 - \Sigma^2\right] F^{1/2}\right), \qquad (2\text{-}4)$$

при $\Sigma \leq 1.5$

$$\mu = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3T}\right)^2\right] \exp\left(-C\left[\left(\frac{\sigma}{T}\right)^2 - 2.25^2\right] F^{1/2}\right), \qquad (2\text{-}5)$$

где $\Sigma$ – мера беспорядка, *C* – универсальная константа, равная $2.9 \cdot 10^{-4}$ см$^{1/2}$·В$^{1/2}$.

*Поляронная модель.* В работах *Шайна с сотр*. высказано предположение о том, что носителями тока в неупорядоченных органических матрицах являются *поляроны* малого радиуса. *Полярон* – это связанное состояние носителя заряда и колебательной моды (внутримолекулярной или фононов), перемещающихся в твердом теле как единое целое. В пределе слабого внешнего поля подвижность полярона может быть записана в следующем виде:

$$\mu = \frac{e\rho^2}{T} P \frac{\omega}{2\pi} \exp\left(-\frac{0.5E_p - J}{T}\right), \qquad (2\text{-}6)$$

где $P$ – вероятность перехода носителя заряда с узла на узел при совпадении уровней энергии на этих узлах, $\omega$ – частота колебательной моды, $E_p$ – энергия связи полярона, $J$ – двухцентровый резонансный интеграл. Функция $P$ имеет сложный вид, однако может быть записана в достаточно простом виде для двух предельных случаев:

1. адиабатический режим ($J$ – большая величина)

$$P = 1, \tag{2-7}$$

2. неабатический режим ($J$ – малая величина)

$$P \propto J^2 \propto \exp(-2\gamma\rho)\,. \tag{2-8}$$

*Модель дипольных ловушек (транспортных центров).* В основе этой модели лежит предположение о том, что величина подвижности определяется скоростью выхода носителя заряда из ловушки (транспортного центра). Такая ситуация может реализоваться, когда транспорт происходит, например, путем перескоков носителей по системе относительно мелких ловушек, а скорость выхода носителей из транспортных центров определяет их концентрацию в подвижном, “транспортном” состоянии.

Предполагая, что ориентирующее влияние поля на дипольный транспортный центр подобно таковому для свободного диполя, можно получить в результате усреднения по ориентациям диполя следующее выражение для подвижности в слабом поле:

$$\ln\mu = \ln\mu_0 - \frac{E_0 - \beta_1 F^{2/3}}{T}, \tag{2-9}$$

$$\beta_1 = \frac{3}{2} e \left(\frac{2d}{\varepsilon}\right)^{1/3}, \tag{2-10}$$

а в сильном поле:

$$\ln\mu = \ln\mu_0 - \frac{E_0 - \beta_2 F^{1/3}}{T}, \tag{2-11}$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2} e^2 \left(\frac{1}{d\varepsilon^2}\right)^{1/3}. \tag{2-12}$$

Переход от (2-10) к (2-12) вызван переориентацией диполей во внешнем поле и происходит в области полей $F_t \approx 0.01 e^3/\varepsilon d^2$. Таким образом, с ростом напряженности поля происходит переход от зависимости $\ln \propto F^{2/3}$ к $\ln \propto F^{1/3}$. В промежуточной области полевая зависимость подвижности хорошо описывается выражением

$$\ln\mu = \ln\mu_0 - \frac{E_0 - \beta F^{1/2}}{T}, \tag{2-13}$$

где

$$\beta = 0.36\beta_{PF} = 0.72\left(\frac{e^3}{\varepsilon}\right)^{1/2}. \qquad (2\text{-}14)$$

Однако, на сегодняшний день нет единой модели, корректно описывающей экспериментальную температурную и полевую зависимости подвижности носителей зарядов, которая для большинства изученных систем может быть представлена выражением:

$$\mu = \mu_0 \exp[-(E_0 - \beta F^{1/2})(T^{-1} - T_0^{-1})]. \qquad (2\text{-}15)$$

Каждая из рассмотренных моделей имеет свои достоинства и недостатки. В поляронной модели невозможно описать экспериментально наблюдаемую полевую зависимость подвижности. Модель дипольных ловушек в настоящее время представляет собой лишь модель единичной ловушки, а не модель транспортного процесса как целого. Следовательно, она не может быть применена для описания таких характеристик транспорта, как различные концентрационные зависимости и дисперсионные явления. Тем не менее, при описании полевых и температурных зависимостей подвижности модель дипольных ловушек дает довольно хорошее согласие с экспериментом. Модель прыжкового транспорта, по-видимому, в настоящее время позволяет наиболее корректно описать транспорт носителей заряда, поскольку дает возможность интегрированного описания всех его характеристик, в том числе, перехода от недисперсионного к дисперсионному транспорту с понижением температуры.

### 3.3. Рекомбинация носителей зарядов.

*Рекомбинация типа Ланжевена.* Диэлектрическая константа органических материалов обычно мала ($\varepsilon$~3–4), поэтому электростатическое экранирование неэффективно, и расстояние

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 kT}, \qquad (2\text{-}16)$$

при котором энергия взаимодействия между электроном и дыркой $>kT$, составляет ~15 нм при комнатной температуре. Таким образом, захват является результатом диффузии в поле, как и в случае слабо ионизированных плотных газов, исследованных Ланжевеном в начале прошлого века, отсюда и название “рекомбинация Ланжевена”. Из-за большого сечения захвата ($\pi r_c$ ~ 10–11 см$^{-1}$) константы скорости рекомбинации имеют высокие значения, не зависят от величины поля и подчиняются уравнению:

$$\gamma_r = \frac{e(\mu^+ + \mu^-)}{\varepsilon\varepsilon_0}. \qquad (2\text{-}17)$$

Рекомбинация приводит к возникновению нейтрального возбужденного состояния, называемого *экситоном*, которое может высветиться с испусканием фотонов. Экситон характеризуется временем жизни ($\tau_e$) и энергией связи ($E_b$). В течение $\tau_e$ экситон может диссоциировать с образованием свободных носителей зарядов, электронов и дырок. Для молекулярных экситонов энергия связи довольно высока (от десятых до 1 эВ), а время жизни мало (~ 1 нс), поэтому вероятность диссоциации при комнатной температуре пренебрежимо мала. Однако, при приложении электрического поля $E$, барьер для диссоциации уменьшается пропорционально $\exp(E^{1/2})$.

Рекомбинация Лажевена не учитывает спин; но так как величина $r_c$ велика, то обменные взаимодействия, зависящие от спина, в действительности, должны быть пренебрежимо малы, хотя это и не нашло до сих пор экспериментального подтверждения. Тем не менее, ориентация электрона оказывает влияние на тип образующегося в результате рекомбинации экситона. От свойств экситонов зависит общий квантовый выход ЭЛУ (см. раздел II, лекция №4). Экситон может рассматриваться как двухэлектронная система, общий спин ($S$) которой равен 0 или 1 (рис. 2-6). При $S = 0$, спиновая волновая функция антисимметрична, в то время как при $S = 1$, существует три возможных симметричных спиновых волновых функции. Вырожденность каждого состояния отражается в его названии: $S = 0$ – *синглетное* состояние, $S = 1$ – *триплетное* состояние. Из-за случайного распределения спинов в исходных электронах и дырках, а также слабых магнитных взаимодействий между ними на больших расстояниях, вероятность образования того или иного типа экситонов в результате рекомбинации зависит от относительной вырожденности состояний и приводит к соотношению: синглет:триплет = 1:3. То есть в результате рекомбинации образуется 25% синглетных и 75% триплетных экситонов. Если принять, что квантовый выход при дезактивации синглетных экситонов (флуоресценция) есть $\eta_s$, а триплетных (фосфоресценция) – $\eta_t$, то общий квантовый выход электролюминесценции будет пропорционален:

$$\frac{\eta_s + 3\eta_t}{4}. \qquad (2\text{-}18)$$

Это соотношение объясняет существование теоретического ограничения в 25% на квантовый выход электролюминесценции для флуоресцентных материалов и его отсутствие для фосфоресцентных материалов.

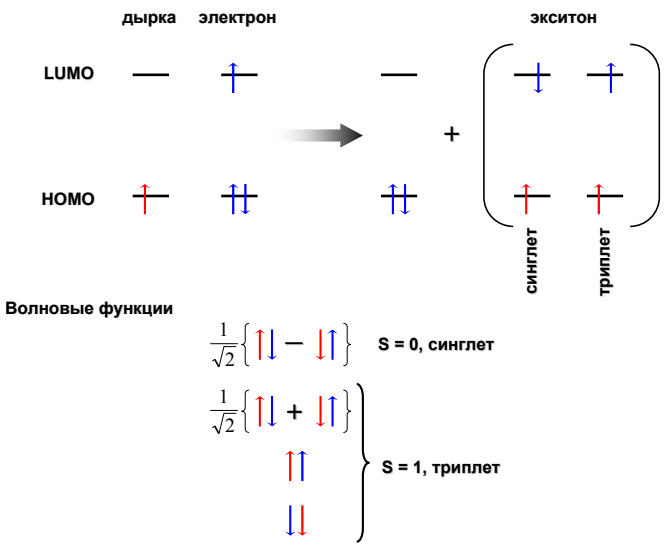


**Рис. 2-6.** Возможные типы экситонов, которые могут образоваться в результате рекомбинации электрона и дырки.

**Задания для самостоятельной работы.**

1. Опишите методы модифицирования поверхности ITO.
2. Каков механизм действия дополнительных слоев солей щелочных металлов на характеристики катода.
3. Укажите основные экспериментальные методы определения подвижности носителей зарядов в тонких пленках органических материалов.

**Рекомендуемая литература.**

[1] M. Schott "*Introduction to the physics of organic electroluminescence*" // C.R. Acad. Sci. Paris **1** (Série IV) (2000) 381–402

[2] L.S. Hung, C.H. Chen "*Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices*" // Mater. Sci. Eng. R **39** (2002) 143–222

[3] А.В. Ванников, А.Д. Гришина, С.В. Новиков "*Электронный транспорт и электролюминесценция в полимерных слоях*" // Успехи химии **63** (1994) 107–128

**Контрольные вопросы.**

1. Какова структура и принцип действия ЭЛУ? Каковы факторы, определяющие характеристики ЭЛУ?
2. Какие требования предъявляются к материалам электродов и органических слоев, входящих в структуру ЭЛУ? Приведите примеры.
3. Какие механизмы инжекции используются для описания работы ЭЛУ?
4. Какое влияние оказывает образование дипольного слоя на границах металл/органика на величины барьеров для инжекции носителей зарядов?

5. Перечислите основные принципы существующих моделей транспорта носителей заряда в неупорядоченных органических средах. Каковы достоинства и недостатки каждой из них?
6. Почему рекомбинацию носителей зарядов в органических материалах называют “рекомбинацией Ланжевена”? Чем вызвано существование теоретического ограничения на квантовый выход электролюминесценции флуоресцентных материалов?