

ЧИСТО ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕХОД В СПЕКТРЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В. А. Толкачёв

УДК 535.34;535.37

Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь;
e-mail: tolkachev@isanbel.bas-net.by

(Поступила 13 февраля 2023)

Несмотря на сложный механизм возбуждения электролюминесценции, частоту чисто электронного перехода можно определять из ее спектра, если ансамбль испускающих хромофоров однороден и стартовые в испускании хромофоры находятся в термическом равновесии с окружающей средой. Неоднородность ансамбля электролюминесцентных хромофоров проявляется степенью неопределенности определяемого положения чисто электронного перехода и может быть индикатором однородности материала.

Ключевые слова: электролюминесценция, электрохемилюминесценция, чисто электронный переход, запрещенная зона, однородность электролюминесцентного материала.

In spite of the complicated mechanism of the electroluminescence excitation, the value of the pure electronic transition can be determined from its spectrum if the emitting chromophores ensemble is homogeneous and the starting chromophores in emission are in thermal equilibrium with the environment. The inhomogeneity of the ensemble of electroluminescent chromophores is manifested by the degree of uncertainty of the determined position of the pure electronic transition and can be an indicator of the homogeneity of the material.

Keywords: electroluminescence, electrochemiluminescence, pure electronic transition, band gap, homogeneity of the electroluminescent material.

Введение. Закономерности, определяющие положение чисто электронного перехода из диффузных, бесструктурных спектров люминесценции, в том числе в полупроводниках, исследовались в работах [1, 2]. При этом рассматривалось, как правило, оптическое возбуждение. В настоящее время использование не оптически возбуждаемой люминесценции находит на практике все более широкое применение, где она технологически комфортнее оптически возбуждаемой. Неоптические механизмы возбуждения люминесценции, как правило, намного сложнее, сопряжены с цепным переносом и ступенчатым формированием энергии возбуждения, требуют дополнительных, достаточно сложных усилий по установлению закономерностей их влияния на свойства возбужденного состояния. Рассмотренные в этом аспекте хеми- и биолюминесценция [3] также широко используются в практике, а иногда и вытесняют более технологически сложную и дорогую диагностику оптически возбуждаемой люминесценцией. Электролюминесценция (ЭЛ) — результат широкого круга механизмов формирования стартового возбужденного состояния ансамбля хромофоров, индикаторная характеристика электролюминесцентного материала.

В настоящей работе на примере спектров ЭЛ рассматривается возможность определения чисто электронного ЭЛ-перехода для диффузных вибронных спектров, как в хеми- и биолюминесценции [3]. Предлагаемый тестируемый метод базируется на выполнении равенства вероятностей прямого и обратного квантовых переходов между комбинирующими под влиянием внешнего возмущения элементарными невырожденными состояниями (принцип микро обратимости) при равновесном (тепловом) распределении по подуровням исходного в переходе состояния. Обратимость вероятности переходов реальна из-за комплекса внутренних возмущений в сложных системах молекулярного типа, снимающих вырождение, но в общем виде трудно доказуемых. Она более очевидна лишь для состояний,

PURE ELECTRONIC TRANSITION IN THE ELECTROLUMINESCENCE SPECTRUM

V. A. Tolkachev (B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: tolkachev@isanbel.bas-net.by)

оптически комбинирующих в окрестности чисто электронного перехода. В статистической квантовой физике известна фундаментальная теорема квантовых флюктуаций [4—7]. Одна из форм соотношений этой теоремы получена для электронно-колебательных (вибронных) оптических переходов в 1957 г. [4], задолго до упомянутой теоремы как следствие (приближенных!) условий выполнения зеркальной симметрии электронно-колебательных спектров поглощения и испускания (точнее, спектральных зависимостей сечений переходов).

Из оговоренных выше общих условий для частоты чисто электронного перехода v_0 при сечении перехода $P(v)$ на текущей частоте v с $\Delta v = |v_0 - v|$ следует соотношение, известное из [4] и из теоремы квантовых флюктуаций статистической физики [5]:

$$\ln \frac{P(v_0 + \Delta v)}{P(v_0 - \Delta v)} = h\Delta v / kT. \quad (1)$$

Поскольку для испускания $P(v) = W(v)/v^4$, то для интенсивности спектра $W(v)$ из (1) следует условие [8, 9]:

$$\ln \frac{W(v_0 + \Delta v)}{(v_0 + \Delta v)^4} - \frac{h\Delta v}{2kT} = \ln \frac{W(v_0 - \Delta v)}{(v_0 - \Delta v)^4} + \frac{h\Delta v}{2kT} = \varphi(\Delta v). \quad (2)$$

Соотношение (2) симметрично относительно $\Delta v = 0$. Поскольку спектр люминесценции расположен в основном при $v < v_0$, для поиска экстремума $\varphi(v)$, где $v = v_0$, достаточно использовать часть соотношения (2):

$$\ln \frac{W(v)}{v^4} + \frac{hv}{2kT} = \varphi(v). \quad (3)$$

Лучшую точность определения v_0 , порядка измеряемой в эксперименте величины $W(v)$ дает соотношение

$$\frac{W(v)}{v^4} \exp \frac{hv}{2kT} = \exp \varphi(v) = \psi(v), \quad (4)$$

однако для улучшения предварительного обзора удобнее использовать (3), которым на рис. 1—3 соответствуют кривые 1'—4'. В тех же предпосылках для получения v_0 из электронных (вибронных) спектров поглощения $P(v) = \varepsilon(v)/v$, где $\varepsilon(v)$ — коэффициент поглощения, используется соотношение [8]:

$$\ln \frac{\varepsilon(v)}{v} - \frac{hv}{2kT} = \varphi_a(v). \quad (5)$$

Перекрытие спектров переходов из разных электронных состояний одного материала или смеси разных в соответствии с (4) практически исключает применение приведенных соотношений или требует особых методов выделения парциального спектра, как это рассмотрено в [10] и предложено в [3]. В [10] показано, что чисто электронный переход определяется также экстремумом зависимостей от частоты (энергии) фотона $hv/2 - \partial \ln(\varepsilon(v)) / \partial(1/kT)$ для поглощения света и $hv/2 + \partial \ln(W(v)) / \partial(1/kT)$ для испускания. Область окрестности чисто электронного перехода проявляется повышенной зависимостью от температуры. При тестировании этих методов на молекулярных парах получено полное совпадение с результатами изложенного подхода.

Наиболее простым и эффективным для тестирования изложенного подхода является определение v_0 из неперекрываемого коротковолнового крыла спектров люминесценции и длинноволнового края спектров поглощения. На рис. 1 приведены спектры электролюминесценции, люминесценции и поглощения твердотельной полимерной пленки на основе поли(*p*-терфенилен-винилена) Р3/5V [11] и квантовых точек на основе PbSe [12]. На рис. 1, *a* частоты чисто электронных переходов у всех трех оптических процессов совпадают, ансамбли хромофоров идентичны и однородны. На это указывают оптические спектры и спектральные зависимости φ -функций 1'—3', дающие совпадающее положение чисто электронных переходов в области 23200 см^{-1} (2.876 эВ). Спектры квантовых точек (рис. 1, *б*) дают также близкие частоты электронного перехода (здесь полуширина спектров в ~ 3 раза меньше, чем на рис. 1, *a*). На рис. 1, *в* приведены спектры ИК-люминесценции композита нанокристаллов PbS с полимером МЕН-PPV (поли((2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фенилен-винилен)) [13]. Во всех случаях люминесцентные структуры однородны, так как дают четкие 0-0-экстремумы, однако структурно организованный композит отличается более длинноволновой ЭЛ. В приведенных примерах комбинирующие электронные состояния практически одинаковы: спектр ЭЛ по механизму идентичен со спектром оптически возбуждаемой люминесценции.

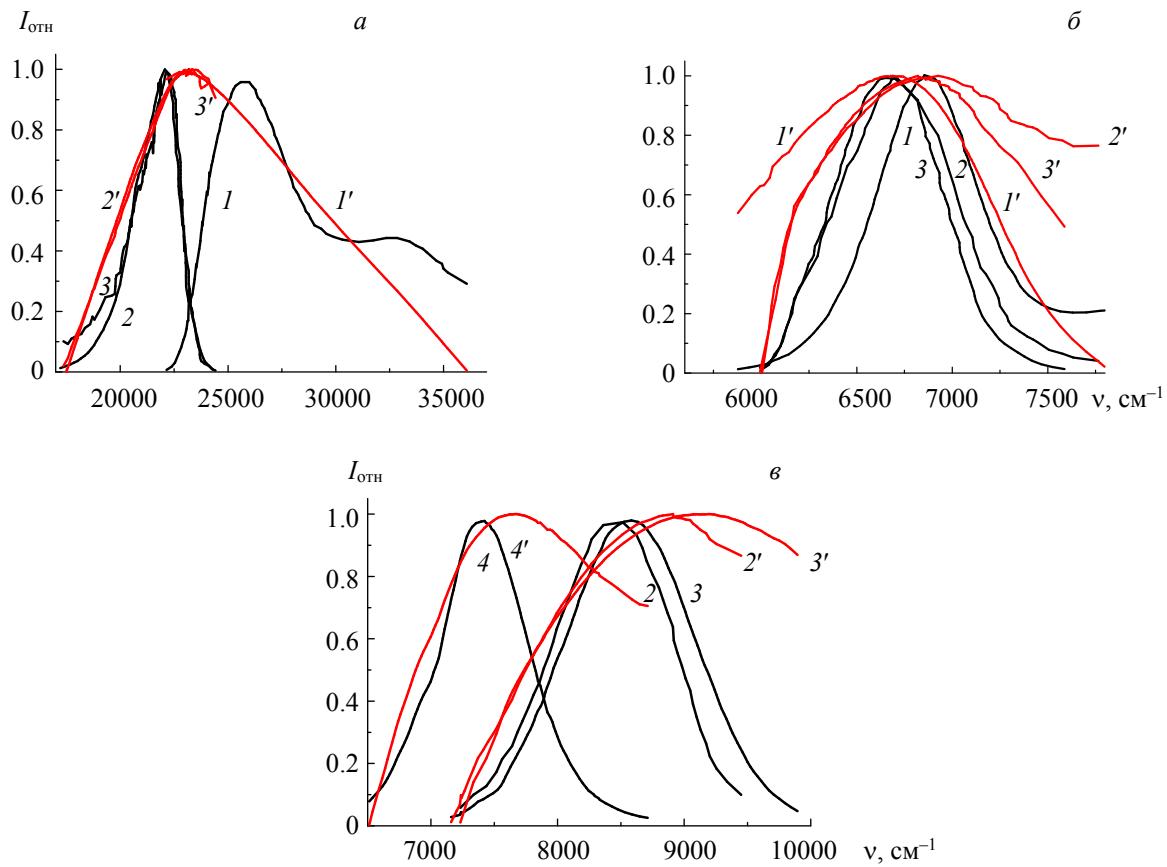


Рис. 1. Спектры поглощения (1), люминесценции (2), ЭЛ (3, 4) и их ϕ -функции (I' — $4'$) соответственно:
 α — твердой пленки поли(*p*-терфенилен-винилен) Р3/5В [10], $\nu_0 = 23200$ см^{-1} ;
 β — квантовых точек на основе PbSe размером 5.0 ± 0.5 нм [11]; $\nu_0^1 = 6700$ см^{-1} , $\nu_0^2 = 6800$ см^{-1} , $\nu_0^3 = 6900$ см^{-1} ;
 γ — композита MEH-PPV:PbS (1—3) нанокристаллов PbS без MEH-PPV) [12] (4); $\nu_0^2 = 8900$ см^{-1} ,
 $\nu_0^3 = 9200$ см^{-1} , $\nu_0^4 = 7700$ см^{-1}

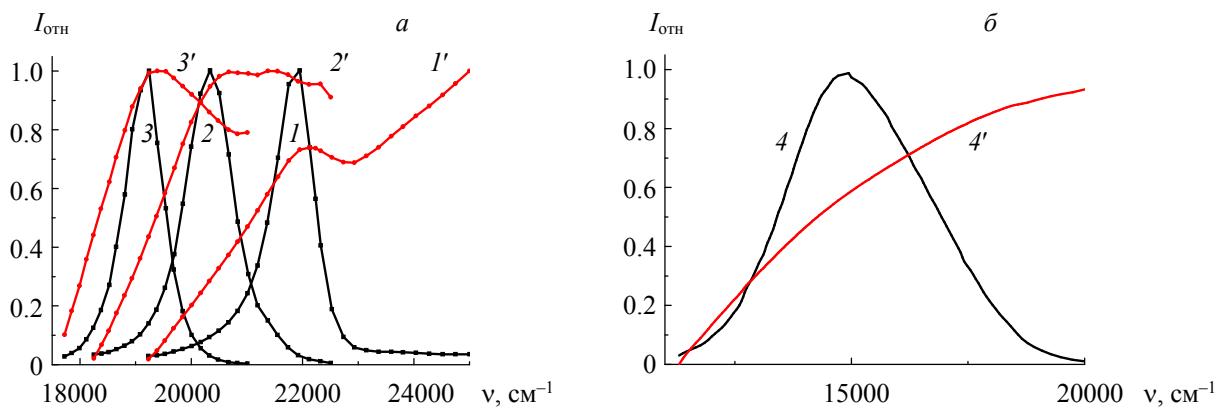


Рис. 2. Спектры (1—4) ЭЛ и их ϕ -функций (I' — $4'$): α — коллоидных растворов 2D-структур перовскита трехслойной (1), пятислойной (2) и 7—10-слойной (3) стоп [13]; β — электрохемилиюминесценция смеси наночастиц графита размерами $\sim 10 \pm 5$ нм [14] (4, 4')

На рис. 2 показаны примеры проявления неоднородности ансамблей ЭЛ-хромофоров [14, 15]. На рис. 2, *а* представлены спектры ЭЛ коллоидных растворов 2D-структур первовскита [14]. Видно, что количество слоев в стопе наночастицы не только смещает спектр ЭЛ, но и изменяет однородность испускающих центров. Трехслойная структура указывает на превалирование однородных испускающих центров с индицируемой частотой чисто электронного перехода, но с примесью коротковолновых. Пятислойная структура дает уширенный спектр и показывает участие в испускании нескольких близких по вкладу ансамблей ЭЛ-структур с различными v_0 . Структуры с большим числом слоев оказываются однородными, как это демонстрируют частицы с количеством слоев 7–10. Не случайно светодиоды на структурах с таким количеством слоев оказываются, как отмечено в [14], наиболее эффективными. На рис. 2, *б* показан пример проявления в φ -функции неоднородности для спектра электрохемилюминесценции материала из квантовых точек на основе широкого набора размеров наночастиц графена [15]. В этом наборе очевидная неоднородность: средний размер частиц ~ 10 нм с такой же вариацией размеров. Подобная неоднородность наблюдалась и по оптической люминесценции материала из смеси квантовых точек, полученных дроблением графена [15].

Спектры ЭЛ подобно реакции на отжиг материала спектров оптически возбуждаемой флуоресценции наночастиц алмаза [16, 17] или структуры кристаллитов $\text{CdS}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ в стекле [16] так же реагируют на изменение активного хромофорного ансамбля материала, вызванного изменением структуры материала отжигом. Это наблюдалось у гетеродиода на InP/CdS [18]. На рис. 3 приведены спектры ЭЛ гетеродиода на InP/CdS на начальном и конечном этапах обработки: непосредственно после “сырого” приготовления и после отжига при 550 °C [18]. До отжига запрещенная зона оказывается слишком узкой (0.102 эВ), а ее граница (область экстремума) достаточно размыта, несмотря на низкую температуру, что указывает на некоторую неоднородность ЭЛ-материала. После отжига спектр ЭЛ дает существенно более высокую однородность. При этом ширина запрещенной зоны (1.36 эВ) увеличивается до обычно наблюдаемой у InP [18].

На рис. 4 приведена зависимость $h\nu_0$ от температуры, полученная из коротковолнового крыла спектров измеренной ЭЛ GaP [19, 20]. Рассчитанная из спектра коэффициента поглощения [19] величина v_0 совпадает с полученной из ЭЛ, индицируя идентичность ансамблей хромофоров.

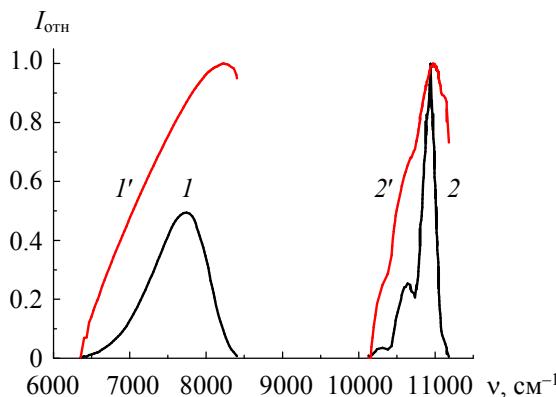


Рис. 3. Спектры электролюминесценции гетеродиода на InP/CdS при 77 К до (1) и после отжига при 550 °C (2) [18]; соответствующие им функции $\varphi(v)$: 1' — $v_0 = 8200$ см⁻¹ (0.102 эВ), 2' — $v_0 = 11000$ см⁻¹ (1.360 эВ)

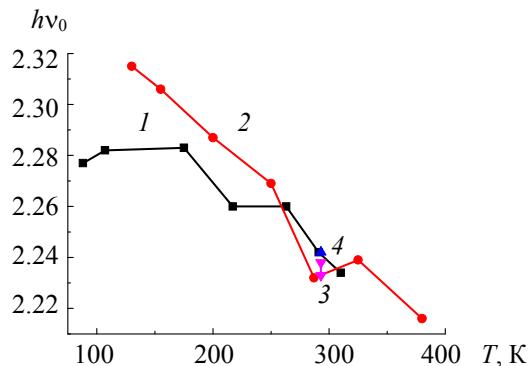


Рис. 4. Зависимость $h\nu_0$ коротковолнового электролюминесцентного чисто электронного перехода GaP от температуры, рассчитанная по формуле (3): 1 — GaP с 0.01 % Te и 5 % GaN [19], 2 — GaP с 0.01 % Te и 0.01 % GaN [19], 3 — GaP с Zn-Te и Zn-S [20], 4 — расчет из спектра поглощения GaP [19]

Заключение. Показано, что электролюминесценция является независимым дополнительным источником информации о структуре излучающего ее материала, его однородности. В случае индицируемой однородности хромофорного материала можно определить молекулярную постоянную — частоту чисто электронного перехода, оптическую ширину запрещенной зоны. Достаточно надежно индицируется хромофорная однородность материала, как правило, прямо связанная с общей однородностью.

- [1] **В. А. Толкачев.** Журн. прикл. спектр., **89**, № 1 (2022) 43—50 [V. A. Tolkachev. *J. Appl. Spectr.*, **89** (2022) 35—42]
- [2] **В. А. Толкачев.** Журн. прикл. спектр., **89**, № 3 (2022) 405—409 [V. A. Tolkachev. *J. Appl. Spectr.*, **89** (2022) 505—508]
- [3] **В. А. Толкачев.** Журн. прикл. спектр., **90**, № 1 (2023) 97—101
- [4] **Л. П. Казаченко, Б. И. Степанов.** Опт. и спектр., **2** (1957) 339
- [5] **J. Kurchan.** A Quantum Fluctuation Theorem. arXiv:cond-mat/0007360v2 [cond-mat.stat-mech] 16 Aug. 2001
- [6] **D. J. Evans, D. J. Searles.** *Adv. Phys.*, **51**, N 7 (2002) 1529—1585
- [7] **J. Aberg.** *Phys. Rev.*, **X8** (2018) 011019
- [8] **В. А. Толкачев.** Журн. прикл. спектр., **84**, № 4 (2017) 648—654
- [9] **В. А. Толкачев.** Опт. и спектр., **20**, № 6 (1966) 982—988
- [10] **В. А. Толкачев.** Журн. прикл. спектр., **85**, № 5 (2018) 735—739 [V. A. Tolkachev. *J. Appl. Spectrosc.*, **85** (2018) 845—849]
- [11] **N. Pfeffer.** *Chem. Phys.*, **227** (1998) 167—178
- [12] **J. S. Steckel, S. Coe-Sullivan, V. Bulović.** *Adv. Mater.*, **15**, N 21 (2003) 1862—1866
- [13] **G. Konstantatos, Ch. Huang, L. Levina, Zh. Lu, J. H. Sargent.** *Adv. Func. Mater.*, **15** (2005) 1865—1869
- [14] **S. Kumar, J. Jagielski, S. Yakunin, P. Rice, Y.-Ch. Chin, M. Wang, G. Nedelcu, Y. Sh. Lin, E. J. G. Santos, M. V. Kovalenko, Ch.-Y. Shih.** *ACS Nano*, **10** (2016) 9720—9729, doi: 10.1021/acsnano.6b05775, 29 Sep. 2016
- [15] **K. Chu, J. R. Adsetts, Sh. He, Z. Zhan, L. Yang, J. M. Wong, D. A. Love, Zh. Ding.** *Chem. Eur. J.*, **26** (2020) 15892—15900, doi: 10.1002/chem.202003395
- [16] **X. Song, G. Wang, X. Liu, F. Feng, J. Wang, L. Lou, W. Zhu.** *Appl. Phys. Lett.*, **102** (2013) 133109
- [17] **V. A. Tolkachev.** *Am. J. Appl. Chem.*, **8**, N 5 (2020) 121—125
- [18] **S. Wagner, J. L. Shay, T. N. Bhar, L. M. Schiavone, K. J. Bachmann, E. Buehler.** *Appl. Phys. Lett.*, **29** (1976) 431
- [19] **P. J. Dean, M. Gershenzon.** *J. Appl. Phys.*, **38** (1967) 5332—5342
- [20] **K. K. Shih, J. M. Woodall, S. E. Blum, L. M. Foster.** *J. Appl. Phys.*, **39** (1968) 2962—2963