

**Politechnika Gdańska**

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej

Katedra Fizyki Zjawisk Elektronowych

**Daniel Pelczarski**

**ROZPRAWA DOKTORSKA**

---

Elektro- i magnetomodulacja dysocjacji ekscytonów  
w organicznych układach  
jednoskładnikowych i dwuskładnikowych  
typu donor elektronu - akceptor elektronu

---

**Promotor: dr hab. inż. Waldemar Stampor, prof. nadzw. PG**

**Promotor pomocniczy: dr inż. Piotr Grygiel**

**Gdańsk 2019**

# Spis treści

<b>1</b>	<b>Wprowadzenie</b>	<b>9</b>
1.1	Uwagi wstępne . . . . .	9
1.2	Cel i struktura pracy . . . . .	10
<b>2</b>	<b>Stany wzbudzenia elektronowego i procesy fotofizyczne w układach molekularnych</b>	<b>13</b>
2.1	Orbitale molekularne . . . . .	13
2.2	Multipletowość spinowa (stany singletowe i trypletowe) . . . . .	15
2.3	Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego . . . . .	17
2.4	Procesy fotofizyczne w układach molekularnych . . . . .	19
2.4.1	Diagram Jabłońskiego . . . . .	19
2.4.2	Mechanizmy przenoszenia energii . . . . .	24
2.5	Dwumolekularne stany wzbudzenia elektronowego . . . . .	27
2.5.1	Ekscymery . . . . .	28
2.5.2	Ekscypleksy . . . . .	29
2.6	Jonowe i neutralne stany wzbudzone w organicznym ciele stałym . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Elektromodulacja dysocjacji ekscytonów</b>	<b>35</b>
3.1	Mechanizmy generacji fotoprądu . . . . .	35
3.1.1	Generacja objętościowa fotoprądu . . . . .	35
3.1.1.1	Model Poole'a-Frenkla . . . . .	37
3.1.1.2	Model Onsagera . . . . .	39
3.1.1.3	Model Sano-Tachiyi-Noolandiego-Honga . . . . .	41
3.1.2	Generacja powierzchniowa fotoprądu . . . . .	43
3.1.2.1	Mechanizmy iniekcji . . . . .	44
3.1.2.2	Prądy elektryczne ograniczone iniekcją elektrodową . . . . .	48
3.1.3	Prądy fotowzmocnione . . . . .	51
3.2	Mechanizmy wygaszania fotoluminescencji . . . . .	52

<b>4</b>	<b>Magnetomodulacja oddziaływań nadsubtelnych i subtelnych</b>	<b>59</b>
4.1	Fizyczne podstawy efektów magnetycznych . . . . .	59
4.1.1	Własności magnetyczne elektronów i jąder . . . . .	59
4.2	Magnetomodulacja struktury nadsubtelnej . . . . .	66
4.2.1	Mechanizm konwersji par elektron - dziura . . . . .	66
4.2.2	Wpływ zewnętrznego pola magnetycznego na proces konwersji par $e - h$ (mechanizm EHP) . . . . .	68
4.2.3	Mechanizm bipolaronowy . . . . .	70
4.3	Magnetomodulacja struktury subtelnej . . . . .	71
4.3.1	Anihilacja tryplet - tryplet . . . . .	71
4.3.2	Oddziaływanie tryplet - nośnik ładunku . . . . .	74
4.3.3	Model trionowy . . . . .	75
4.4	Mechanizm $\Delta g$ . . . . .	77
<b>5</b>	<b>Szczegóły eksperymentu</b>	<b>79</b>
5.1	Materiały . . . . .	79
5.2	Opis wytwarzania warstw i przygotowania próbek . . . . .	81
5.3	Układy pomiarowe i metodyka badań . . . . .	83
5.3.1	Pomiary widm absorpcji i fotoluminescencji . . . . .	83
5.3.2	Pomiary fotoprądu i magnetofotoprądu . . . . .	84
5.3.3	Pomiary elektromodulowanej fotoluminescencji . . . . .	85
5.3.4	Pomiary magnetomodulowanej fotoluminescencji . . . . .	87
5.3.5	Wyznaczanie długości drogi dyfuzji ekscytonów . . . . .	90
5.3.5.1	Metoda fotoprądowa . . . . .	90
5.3.5.2	Metoda wygaszania fotoluminescencji . . . . .	91
<b>6</b>	<b>Wyniki pomiarów i ich analiza</b>	<b>95</b>
6.1	Fotoprądy i magnetofotoprądy w układach jednoskładnikowych . . . . .	95
6.1.1	Przewodnictwo ciemne . . . . .	95
6.1.2	Fotoprzewodnictwo . . . . .	97
6.1.2.1	Dysocjacja ekscytonów na elektrodzie . . . . .	97
6.1.2.2	Wyznaczanie długości drogi dyfuzji ekscytonów singletowych . . . . .	99
6.1.2.3	Dysocjacja ekscytonów w objętości próbki . . . . .	108
6.1.3	Magnetofotoprądy . . . . .	114
6.2	Elektromodulacja i magnetomodulacja dysocjacji ekscytonów w układach dwuskładnikowych . . . . .	122

6.2.1	Widma absorpcji i fotoluminescencji . . . . .	122
6.2.2	Elektromodulacja fotoluminescencji . . . . .	124
6.2.3	Fotoprzewodnictwo . . . . .	133
6.2.4	Magnetofotoprądy . . . . .	139
6.2.5	Magnetofotoluminescencja . . . . .	146
6.2.6	Efekt magnetyczny w ogniwie fotowoltaicznym . . . . .	150
<b>7</b>	<b>Podsumowanie i wnioski</b>	<b>153</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>157</b>



# Spis najważniejszych symboli i oznaczeń

$a$	promień sfery na której zachodzi rekombinacja nośników ładunku
$a_{\text{Sch}}, \beta_{\text{Sch}}$	współczynniki Schottky'ego
$A$	oznaczenie akceptora elektronu
$A_{\text{C}}$	energia powinowactwa elektronowego w kryształach
$A_{\text{G}}$	energia powinowactwa elektronowego w izolowanej molekułach
$b_{\text{PF}}, \beta_{\text{PF}}$	współczynniki Poole'a-Frenkla
$B$	indukcja pola magnetycznego
$d$	grubość warstwy
$D$	współczynnik dyfuzji, oznaczenie donora elektronu lub stanu dubletowego (w zależności od kontekstu)
$e$	ładunek elementarny
$F$	natężenie pola elektrycznego
$g$	czynniki Landego
$h$	stała Plancka
$\hbar = h/2\pi$	
$I$	natężenie promieniowania
$I_{\text{C}}$	energia jonizacji w kryształach
$I_{\text{G}}$	energia jonizacji w izolowanej molekułach



$j$	gęstość prądu elektrycznego
$J_w$	całka wymiany
$k_B$	stała Boltzmanna
$k_d$	stała szybkości procesu dysocjacji na swobodne nośniki ładunku
$k_f$	stała szybkości przejścia promienistego
$k_n$	stała szybkości przejścia bezpromienistego
$k_r$	stała szybkości procesu rekombinacji nośników ładunku
$L_a$	głębokość penetracji światła wzbudzającego
$L_D$	długość drogi dyfuzji ekscytonu
$m_e$	masa elektronu
$m_s$	magnetyczna spinowa liczba kwantowa
$N_A$	liczba Avogadra
$q_f$	swobodny nośnik ładunku
$q_t$	spuławkowany nośnik ładunku
$r_c$	promień Onsagera
$r_0$	promień pary pierwotnej $e-h$
$s$	spinowa liczba kwantowa
$S^*$	„gorący” ekscytonowy stan wzbudzony
$T$	temperatura
$V$	szybkość wygaszania ekscytonów na granicy metal/materiał organiczny
$V_D$	szybkość dyfuzji ekscytonów
$\alpha$	liniowy współczynnik absorpcji światła
$\gamma_{TT}$	stała oddziaływania tryplet-tryplet
$\gamma_{Tq}$	stała oddziaływania tryplet-nośnik ładunku

$\Delta E_{ST}$	energia rozszczepienia singlet-tryplet
$\varepsilon_0$	przenikalność elektryczna próżni
$\varepsilon_r$	względna przenikalność elektryczna ośrodka
$\eta_0$	prawdopodobieństwo rozpadu stanu wzbudzonego na parę $e - h$
$\kappa$	szybkość rekombinacji końcowej nośników ładunku
$\lambda$	długość fali światła
$\lambda_{wzb}$	długość fali światła wzbudzającego próbkę
$\mu$	ruchliwość nośników ładunku
$\mu_B$	magneton Bohra
$\tilde{\nu}$	liczba falowa
$\Phi$	natężenie strumienia fotonów
$\Omega$	prawdopodobieństwo dysocjacji pary związanej $e - h$
ABS	absorpcja fotonu
BP	model bipolaronowy
CT	przeniesienie ładunku
$(DA)^*$	ekscypleks
$e - h$	para elektron-dziura
$^1(e - h)$	singletowa para elektron - dziura
$^3(e - h)$	trypletowa para elektron dziura
$E_S$	energia stanu singletowego
$E_T$	energia stanu trypletowego
EHP	model efektów magnetycznych uwzględniający pary elektron-dziura
FL	fluorescencja
FSM	magnetomodulacja oddziaływań subtelnych





HFC	rozszczerzenie nadsubtelne
HFE	wysokopolowy efekt magnetyczny
HFM	magnetomodulacja oddziaływań nadsubtelnych
HOMO	najwyższy obsadzony orbital molekularny
ISC	przejście międzysystemowe
ITO	tlenek indowo-cynowy
LFE	niskopolowy efekt magnetyczny
LUMO	najniższy nieobsadzony orbital molekularny
MPC	magnetofotoprąd
MPL	magnetofotoluminescencja
PC	fotoprąd
PH	fosforescencja
PL	fotoluminescencja
SCLC	prądy ograniczone ładunkiem przestrzennym
$S_0$	singletowy stan podstawowy
$S_1$	singletowy stan wzbudzony
$^2(TD)$	trion dubletowy
$^4(TD)$	trion kwartetowy
$T_1$	trypletowy stan wzbudzony
TTA	anihilacja tryplet-tryplet
$T_q$	oddziaływanie tryplet-nośnik ładunku
ZFS	rozszczerzenie zeropolowe

# Rozdział 1

## Wprowadzenie

### 1.1. Uwagi wstępne

Wobec rosnącego zapotrzebowania na energię elektryczną przy jednoczesnym zużyciu zasobów kopalnych, uzasadnione jest poszukiwanie nowych, przyjaznych środowisku, a przede wszystkim wydajnych źródeł energii. Mogą się nimi okazać ogniwa fotowoltaiczne, w których zachodzi bezpośrednia konwersja promieniowania słonecznego w energię elektryczną. Ważnym aspektem jest również oszczędzanie energii elektrycznej, między innymi poprzez coraz powszechniejsze wykorzystywanie nowoczesnych elektroluminescencyjnych źródeł światła, w których energia elektryczna efektywnie zamieniana jest w światło. Dzięki pracom Nakamury i wielu innych badaczy [1, 2] udało się wprowadzić do powszechnego użytku diody wykonywane z półprzewodników nieorganicznych i dzięki temu drastycznie zmniejszyć pobór prądu elektrycznego do celów oświetleniowych. Urządzenia optoelektroniczne wytwarzane z materiałów organicznych mają z kolei pod kilkoma względami przewagę nad „klasycznymi”, nieorganicznymi. Są lekkie, tanie, mogą być wielkopowierzchniowe i elastyczne i co ważne - przyjazne środowisku. Kolejnym, naturalnym wręcz krokiem w rozwoju optoelektroniki jest więc budowa podzespołów równie wydajnych, lecz z użyciem materiałów organicznych.

Powszechnie uznaje się, iż podstawowymi procesami ograniczającymi wydajność elektroluminescencyjnych (OLED) i fotowoltaicznych (OPV) urządzeń organicznych są dysocjacja ekscytonów i rekombinacja nośników ładunku [3, 4]. Oba procesy w materiałach charakteryzujących się niską ruchliwością nośników ładunku przebiegają z udziałem par elektron-dziura, związanych siłami kulombowskimi, przy czym zwykle do opisu rekombinacji pierwotnej (bliźniaczej) stosuje się podejście Onsagera, a do opisu rekombinacji objętościowej (bimolekularnej) - podejście Langevina [4]. Proces dysocjacji ekscytonów w materiałach organicznych można badać przynajmniej dwoma

sposobami: przez pomiar fotoprądu lub obserwację świecenia materiału, wykorzystując do tego celu efektywne narzędzie jakim jest spektroskopia elektro- i magnetomodulacyjna. Obserwowane pod działaniem pola elektrycznego wygaszanie fotoluminescencji może być zjawiskiem pożądanym w przypadku ogniw fotowoltaicznych, gdyż wpływa na zwiększenie ich wydajności, z kolei w przypadku diod OLED wywołuje efekt odwrotny.

Odkrycie efektów magnetycznych w organicznych diodach elektroluminescencyjnych, zachodzące już w temperaturze pokojowej [5], wzmogło zainteresowanie modelami opisującymi wpływ pola magnetycznego na prąd, fotoprąd, elektroluminescencję czy też fotoluminescencję [6–10], ponieważ mogą się one okazać ważne w kontekście oczekiwanego rozwoju nowych, wielofunkcyjnych optoelektronicznych urządzeń organicznych. Zagadnienie wielkości promienia wspomnianych par elektron-dziura jest również warte uwagi, ponieważ wiedza na ten temat jest dalece niekompletna. Przykładowo, zaangażowanie par w proces rekombinacji ładunku jest wciąż kwestią otwartą. Użyteczne w tej kwestii może okazać się wykorzystanie pola magnetycznego, które umożliwi skuteczne sondowanie skorelowanych spinowo par elektron-dziura o różnych promieniach [4, 6].

## 1.2. Cel i struktura pracy

Niniejsza rozprawa w głównej mierze dotyczy zastosowania spektroskopii elektro- i magnetomodulacyjnej do badania cienkich warstw wybranych materiałów organicznych, w celu:

- określenia mechanizmu dysocjacji stanów wzbudzenia elektronowego w układach molekularnych stosowanych w organicznych diodach elektroluminescencyjnych i ogniwach fotowoltaicznych,
- ustalenia roli par elektron-dziura w mechanizmie fotogeneracji i rekombinacji nośników ładunku, z wykorzystaniem wyników pomiaru fotoprzewodnictwa i fotoluminescencji.

Aby zrealizować tak postawione zadania należało:

- zaprojektować i skonstruować stosowne układy pomiarowe,
- dobrać odpowiednie związki chemiczne,
- wytworzyć próbki do pomiarów elektro- i magnetomodulacyjnych oraz do pomiarów optycznych,

- przeprowadzić pomiary optyczne, elektryczne bez i w obecności pola magnetycznego,
- dopasować krzywe doświadczalne do istniejących modeli teoretycznych,
- podjąć się próby interpretacji uzyskanych wyników.

Kryteria doboru związków organicznych oraz ich własności zostały przedstawione w podrozdziale 5.1. W toku prac badano materiały transportujące dziury: dendrymery aminowe m-MTDATA i 2TNATA, materiały transportujące elektrony: pochodne fenantroliny BCP i BPhen oraz układy mieszane typu donor elektronu : akceptor elektronu, w których rolę donora pełni dendrymer aminowy, a rolę akceptora elektronu - pochodna fenantroliny.

Rozprawa doktorska została podzielona na dwie główne części: teoretyczną i opisującą badania własne. Część teoretyczna składa się z trzech rozdziałów. W rozdziale drugim zostały opisane podstawowe wiadomości dotyczące stanów wzbudzenia elektronowego i procesów fotofizycznych w układach molekularnych. Rozdział trzeci stanowi opis mechanizmów generacji fotoprądu i wygaszania fotoluminescencji. W rozdziale tym przedstawiono między innymi modele objętościowej fotogeneracji nośników ładunku z udziałem stanu pary związanej elektron-dziura, uwzględniające dyfuzyjny ruch nośników ładunku. Ponadto w rozdziale tym omówione zostały mechanizmy iniekcji elektrodowej, w której nośniki ładunku są wprowadzane do materiału z elektrody. Kolejny, czwarty rozdział wprowadza czytelnika w kwestię wpływu zewnętrznego pola magnetycznego na stany wzbudzenia elektronowego, mającego miejsce zarówno na skali oddziaływań nadsubtelnych, jak i subtelnych. Po krótkim omówieniu fizycznych podstaw efektów magnetycznych poruszane są problemy związane z magnetomodulacją struktury elektronowej stanów wzbudzonych, ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmów i modeli opisujących efekty magnetyczne pojawiające się na skali energii rozszczepienia nadsubtelnego i subtelnego. Rozdziały piąty i szósty dotyczą prac i wyników badań wykonanych przez autora rozprawy. Rozdział piąty zawiera szczegóły eksperymentalne opisujące badane materiały, sposób wytwarzania warstw, przygotowanie próbek oraz metodykę badań. W rozdziale tym przedstawiono także i szczegółowo omówiono wykorzystywane w badaniach układy pomiarowe. Rozdział szósty, przedstawiający wyniki pomiarów oraz ich analizę został podzielony na dwie części. W podrozdziale 6.1 dotyczącym układów jednoskładnikowych zaprezentowano wyniki badań przewodnictwa ciemnego, fotoprzewodnictwa oraz magnetofotoprądów w dendrymerze m-MTDATA. Proces dysocjacji ekscytonów rozpatrywano zarówno w reżimie elektrodowym, jak i objętościowym. Dodatkowo, w przypadku pochodnych amin (TPD, m-MTDATA, 2TNATA)

wyznaczono długości drogi dyfuzji ekscytonów singletowych metodami optyczną i fotoprądową. Podrozdział 6.2 dotyczy z kolei elektro- i magnetomodulacji dysocjacji ekscytonów w układach dwuskładnikowych typu donor elektronu - akceptor elektronu. Znalazły się w nim wyniki dla układów dendrymer aminowy (m-MTDATA, 2TNATA) : pochodna fenantroliny (BCP, BPhen) oraz interpretacja wpływu pola elektrycznego i magnetycznego na stany wzbudzenia elektronowego w układach mieszanych. Rozprawę doktorską zamyka podsumowanie oraz wnioski z przeprowadzonych badań.

Poruszana w niniejszej rozprawie doktorskiej tematyka jest w znacznej mierze przedmiotem publikacji autora rozprawy, wymienionych poniżej:

- D. Pelczarski, P. Grygiel, M. Miśnik, W. Stampor „Photoconduction and magnetic field effect on photoconduction in hole-transporting star-burst amine (m-MTDATA) films”, *Org. Electron.*, 21:54-65, (2015);
- D. Pelczarski, P. Grygiel, K. Falkowski, M. Klein, W. Stampor „Electromodulation and magnetomodulation on exciton dissociation in electron donor (starburst amine) : electron acceptor (bathocuproine)”, *Org. Electron.*, 25:362-376, (2015);
- P. Grygiel, K. Falkowski, D. Pelczarski, W. Stampor „Sano-Tachiya-Noolandi-Hong, Onsager and Braun models vs Monte Carlo simulation of charge photogeneration in organic solids”, *Org. Electron.*, 39:328-339, (2016);
- D. Pelczarski, P. Grygiel, W. Stampor „Singlet exciton diffusion in vacuum-evaporated films of amine-based materials as studied by photocurrent and photoluminescence quenching methods”, *Phys. Status Solidi B*, 1800043, (2018);
- D. Pelczarski, P. Grygiel, K. Falkowski, W. Stampor „A correlation between electron-hole pair radii and magnetomodulation of exciplex fluorescence in electron donor-electron acceptor organic systems”, *Appl. Phys. Lett.*, (2019) - praca w druku.

## Rozdział 2

# Stany wzbudzenia elektronowego i procesy fotofizyczne w układach molekularnych

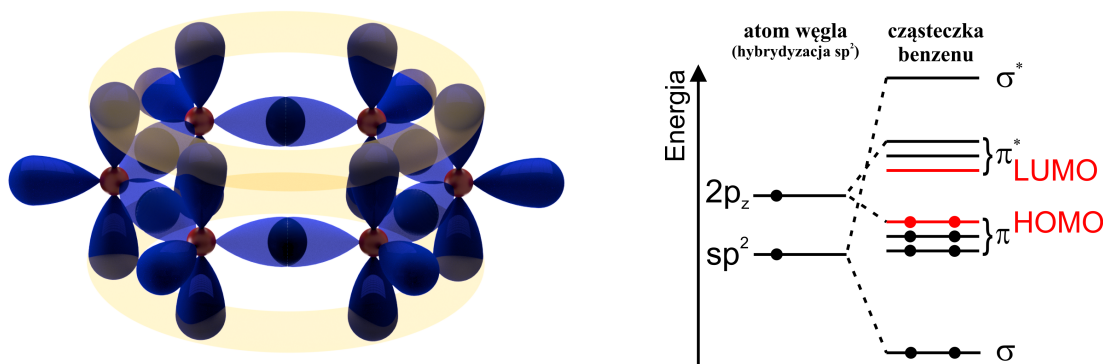
### 2.1. Orbitale molekularne

Atomy lub cząsteczki, z których zbudowane są układy molekularne, mogą znajdować się w różnych stanach elektronowych. Stanom tym przypisane są funkcje falowe  $\psi$ , będące rozwiązaniem równania Schrödingera. Jednoelektronowe funkcje falowe atomów wodoropodobnych noszą nazwę orbitali. Orbital jest pojęciem matematycznym, określającym poziom energetyczny dostępny dla elektronu. Można go zobrazować w postaci chmury elektronowej, której gęstość jest proporcjonalna do kwadratu modułu funkcji falowej  $|\psi|^2$ , w każdym punkcie przestrzeni.

Przy opisie procesów fotofizycznych wzbudzonej elektrycznie bądź optycznie molekuly, powinniśmy wiedzieć nie tylko czym są orbitale, lecz przede wszystkim jaką mają energię [3]. Orbitale molekularne (MO – molecular orbital) mogą być przybliżane jako liniowa kombinacja orbitali atomowych (AO – atomic orbital) powłok walencyjnych (LCAO - linear combination of atomic orbitals). Przykładowo, w cząsteczce wodoru wiązanie chemiczne tworzy się wówczas, gdy dwa orbitale atomowe, które znajdują się dostatecznie blisko siebie, zaczną oddziaływać ze sobą. Interakcja ta prowadzi do przynajmniej dwóch rezultatów. W pierwszej sytuacji elektrony atomów wodoru mogą znajdować się blisko siebie (obszar pomiędzy jądrami atomowymi), osłabiając elektrostatyczne oddziaływanie odpychające jąder atomowych i powodując powstanie molekularnego orbitala wiążącego. W drugim przypadku, elektrony atomów wodoru mogą znajdować się dalej od siebie (obszar na zewnątrz względem odległości międzyjądrowej),

wzmacniając elektrostatyczne oddziaływania odpychające jąder, co prowadzi do powstania molekularnego orbitala antywiążącego. Oznacza to, że energia orbitala wiążącego jest niższa, a orbitala antywiążącego wyższa w stosunku do energii dwóch nieoddziałujących orbitali atomowych. Orbital molekularny o mniejszej energii odpowiada za utworzenie wiązania pomiędzy atomami, które charakteryzuje się dużą gęstością elektronową [11].

Podstawowym składnikiem aromatycznych związków małowczątkowych oraz polimerów stosowanych w elektronice organicznej jest pierścień benzenowy. Powstaje on z sześciu atomów węgla, które w stanie wzbudzonym mają konfigurację elektronową  $1s^2 2s^1 2p^3$ . Orbitale atomowe sąsiednich atomów węgla nakładają się na siebie tworząc wiązania chemiczne. Orbital  $2s$  miesza się z orbitalami  $2p_x$  i  $2p_y$  (są to orbitale leżące w płaszczyźnie cząsteczki), tworząc trzy równocenne orbitale zhybrydyzowane  $sp^2$ . Dwa z nich - leżące w płaszczyźnie pierścienia benzenowego - nakładają się na orbitale sąsiednich atomów węgla tworząc silne wiązania  $\sigma$ . Trzeci orbital zhybrydyzowany  $sp^2$  atomu węgla odpowiedzialny jest za wiązanie z atomem wodoru. Orbitale  $2p_z$  atomów węgla rozciągają się powyżej i poniżej płaszczyzny cząsteczki benzenu nakładając się na siebie, w wyniku czego otrzymujemy relatywnie słabe wiązania  $\pi$  (rysunek 2.1.1).



Rysunek 2.1.1. Orbitale molekularne (strona lewa) oraz poziomy elektronowe z uwzględnieniem orbitali frontalnych (strona prawa) cząsteczki benzenu

Silne nakładanie się orbitali  $sp^2$  prowadzi do dużego rozszczepienia orbitala  $\sigma$  na orbital wiążący i orbital antywiązący. Rozszczepienie orbitala  $\pi$ , ze względu na słabe nakrywanie się orbitali  $2p_z$ , jest znacznie mniejsze. W rezultacie, najwyżej obsadzonym orbitalem molekularnym (HOMO, highest occupied molecular orbital) jest orbital typu  $\pi$  natomiast najniżej nieobsadzonym orbitalem molekularnym (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) jest orbital  $\pi^*$  (rysunek 2.1.1).

## 2.2. Multipletowość spinowa (stany singletowe i trypletowe)

Do pełnego opisu stanów elektronowych w cząsteczce, oprócz znajomości funkcji falowej dotyczącej współrzędnych przestrzennych elektronu, niezbędną jest informacja o składowej związanej ze spinem elektronu. W tym celu do rozważań wprowadza się spinową funkcję falową, która charakteryzuje się połówkową, spinową liczbą kwantową  $s = \frac{1}{2}$ . Zgodnie z warunkiem kwantowania przestrzennego spinowego momentu pędu  $\vec{L}_s$ , wyznaczone mogą być jego składowe wzdłuż wybranej osi, którą nazwiemy osią  $z$ . Składowe spinowego momentu pędu  $L_{s,z}$ , mają wartości skwantowane:

$$L_{s,z} = m_s \hbar, \quad (2.2.1)$$

gdzie  $m_s$  oznacza magnetyczną spinową liczbę kwantową mogącą przyjmować dwie wartości  $m_s = +\frac{1}{2}$  (spin elektronu skierowany jest ku górze) lub  $m_s = -\frac{1}{2}$  (spin elektronu skierowany jest ku dołowi),  $\hbar$  jest kwantem momentu pędu ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ). Odpowiadające tym liczbom składowe spinowe funkcji falowej oznaczamy odpowiednio jako  $\alpha$  i  $\beta$ .

Spinowy moment pędu cząsteczek w stanie podstawowym jest zwykle równy zeru. W wyniku wzbudzenia cząsteczki, elektron z zajętego orbitala  $\pi$  przechodzi na niezajęty orbital  $\pi^*$ , tworząc skorelowany ze sobą układ dwucząstkowy. W przypadku dwóch nieoddziałujących fermionów, z których każdy może przyjąć jedną z dwóch możliwych orientacji, możliwe są następujące kombinacje spinów: a)  $\alpha_1\alpha_2$ , b)  $\beta_1\beta_2$ , c)  $\alpha_1\beta_2$ , d)  $\beta_1\alpha_2$ . Pierwsze dwie funkcje są symetryczne względem permutacji elektronów, natomiast dwie ostatnie nie są ani symetryczne, ani antysymetryczne i dlatego funkcje te należy zastąpić liniowymi kombinacjami e)  $\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2$  i f)  $\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2$ , które spełniają zasady symetrii. Funkcje spinowe a), b) i e) są symetryczne, natomiast funkcja f) jest antysymetryczna. Całkowitą funkcję falową orbitala molekularnego, która zależy zarówno od współrzędnych przestrzennych, jak i od spinu elektronu, nazywamy spinorbitalem. Z zakazu Pauliego wynika, że funkcja ta - ze względu na nierozróżnialność cząstek - w przypadku fermionów jest antysymetryczna względem permutacji elektronów i może przyjmować jedynie cztery wartości:

$$\psi_T = \psi_P^A(\alpha_1\alpha_2) \quad \text{dla } S = 1, M_s = 1, \quad (2.2.2)$$

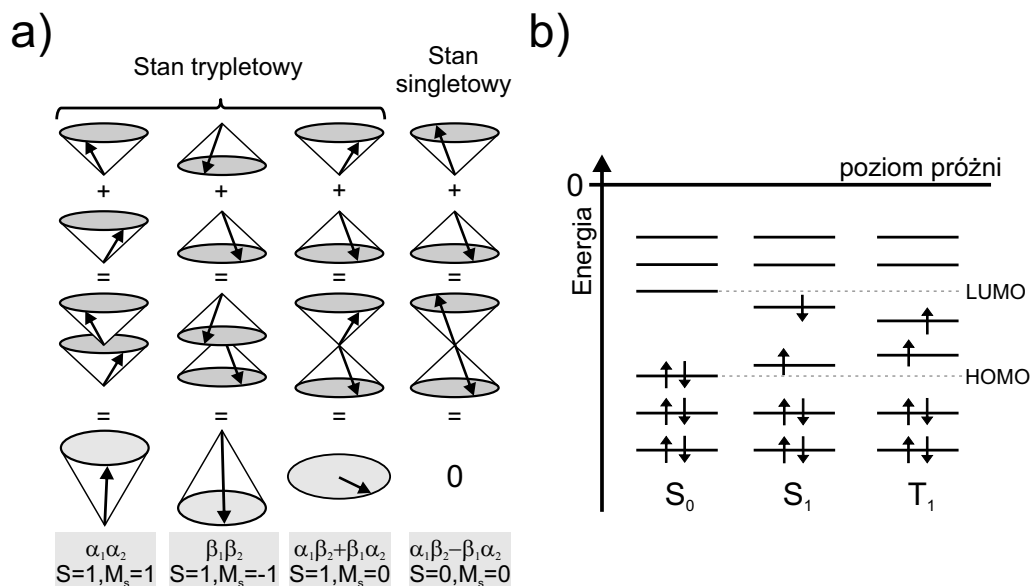
$$\psi_T = \psi_P^A(\beta_1\beta_2) \quad \text{dla } S = 1, M_s = -1, \quad (2.2.3)$$



$$\psi_T = \psi_P^A(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2) \quad \text{dla } S = 1, M_s = 0, \quad (2.2.4)$$

$$\psi_S = \psi_P^S(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \quad \text{dla } S = 0, M_s = 0. \quad (2.2.5)$$

W wyrażeniach (2.2.2) - (2.2.5) człony opisujące położenie elektronów,  $\psi_P^A$  i  $\psi_P^S$ , oznaczają odpowiednio antysymetryczną i symetryczną składową przestrzenną całkowitej funkcji falowej. W przypadku trzech pierwszych funkcji falowych, całkowity spinowy moment pędu charakteryzuje się liczbą spinową  $S$  wynoszącą jeden. Funkcje te różnią się jedynie wartością rzutu całkowitego spinu na wybraną oś, który w jednostkach  $\hbar$  może przyjąć wartość 1,  $-1$  albo 0. Opisywany tymi funkcjami stan molekularny jest potrójnie zdegenerowany i nosi nazwę stanu trypletowego. W utworzeniu tego stanu biorą udział elektrony, których spiny są ustawione równolegle względem siebie. Ostatnia funkcja falowa, w przypadku której spinowa liczba kwantowa  $S = 0$ , opisuje stan singletowy. Spiny elektronów biorących udział w tworzeniu tego stanu są ustawione przeciwnie względem siebie. Na rysunku 2.2.1a zostały przedstawione cztery możliwe konfiguracje wektorów spinowego momentu pędu w taki sposób, że tworzą one stan trypletowy i stan singletowy. Należy zauważyć, iż w pewnym sensie wektory spinów elektronów tworzących stan trypletowy precesują zgodnie w fazie, natomiast w przypadku stanu singletowego kierunki spinów są przesunięte w fazie o kąt  $180^\circ$  [3,12].



Rysunek 2.2.1. Możliwe konfiguracje wektorowe spinowego momentu pędu (a). Schemat poziomów energii dla stanów singletowych ( $S_0$ ,  $S_1$ ) oraz dla stanu trypletowego ( $T_1$ ). Strzałki oznaczają spiny elektronów (b)

## 2.3. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego

Promieniowanie elektromagnetyczne jest to drganie pola elektrycznego, któremu towarzyszy drganie pola magnetycznego. Obie składowe - elektryczna i magnetyczna - zmieniają się jednocześnie w kierunkach wzajemnie do siebie prostopadłych i prostopadłych do kierunku propagacji tejże fali [13]. W wyniku oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z polem elektrycznym cząsteczki, może dojść do zaabsorbowania kwantu promieniowania elektromagnetycznego i w rezultacie zmiany jej struktury elektronowej [14].

Proces absorpcji promieniowania można badać, umieszczając próbkę pomiędzy odpowiednim detektorem a źródłem monochromatycznej i skolimowanej wiązki światła o długości fali  $\lambda$ . Półka może mieć postać cienkiej warstwy naniesionej na podłoże kwarcowe lub roztworu znajdującego się w kwarcowej kuwecie. Tak skonstruowana próbka nie powinna rozpraszać ani odbijać padającego światła. W przypadku warstwy o całkowitej grubości  $d$ , natężenie promieniowania  $I$ , które przeniknęło warstwę  $dx$ , zmniejsza się o czynnik  $dI$ , zgodnie z równaniem,  $dI(\lambda) = -\alpha(\lambda)I(\lambda)dx$ , w którym funkcja  $\alpha(\lambda)$  jest liniowym współczynnikiem absorpcji, wyrażonym w  $\text{cm}^{-1}$ . Rozwiązując powyższe równanie różniczkowe otrzymujemy wyrażenie opisujące proces absorpcji promieniowania (prawo Lamberta-Beera):

$$I(\lambda) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)d}, \quad (2.3.1)$$

gdzie  $I_0$  oznacza natężenie monochromatycznego promieniowania padającego na próbkę, natomiast  $I$  oznacza natężenie promieniowania, które zostało przez próbkę przepuszczone. Powyższe prawo empiryczne przestaje być słuszne w sytuacji, gdy w celu wzbudzenia cząsteczki stosuje się promieniowanie elektromagnetyczne o bardzo dużym natężeniu (np. przy użyciu laserów). Często zamiast współczynnika absorpcji wygodniej jest rozpatrywać bezwymiarowy parametr  $A(\lambda)$  zwany absorbancją lub gęstością optyczną. Prawo Lamberta-Beera przyjmuje wtedy postać:

$$I(\lambda) = I_0 10^{-A(\lambda)}. \quad (2.3.2)$$

Uwzględniając wzory (2.3.1) i (2.3.2) możemy wykazać relację pomiędzy współczynnikiem absorpcji a gęstością optyczną:

$$\alpha d = A \cdot \ln(10) \cong A \cdot 2.3. \quad (2.3.3)$$



W przypadku roztworów o danym stężeniu molowym  $c$  ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ ), prawo Lamberta-Beera przyjmuje postać:

$$I(\lambda) = I_0 10^{-\varepsilon_e(\lambda)cd}, \quad (2.3.4)$$

gdzie funkcja  $\varepsilon_e(\lambda)$  opisuje współczynnik ekstynkcji (absorpcji), charakterystyczny dla danego materiału. Zazwyczaj współczynnik  $\varepsilon_e$  wyrażany jest w  $\text{cm}^{-1}$  przypadających na jednostkowe stężenie molowe [3].

Jeśli funkcję reprezentującą intensywność absorpcji scałkujemy po całym paśmie absorpcji, otrzymamy tzw. siłę (moc) oscylatora:

$$f_{\text{osc}} = C \int \varepsilon_e(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (2.3.5)$$

gdzie  $C = 4.315 \cdot 10^{-9} \frac{\text{cm}^2 \cdot \text{mol}}{\text{dm}^3}$ , natomiast  $\tilde{\nu}$  jest liczbą falową wyrażaną w  $\text{cm}^{-1}$ . W przeciwieństwie do siły oscylatora, molowy współczynnik ekstynkcji jest miarą intensywności absorpcji dla konkretnej długości fali [14].

Mechanizm absorpcji promieniowania elektromagnetycznego można pełniej opisać korzystając z reguł mechaniki kwantowej, a ściślej z rachunku zaburzeń dla równania Schrödingera zależnego od czasu. W tym podejściu zakłada się, że cząsteczkę znajdującą się w pewnym stanie stacjonarnym opisuje funkcja falowa  $\psi_i$ , która spełnia równanie Schrödingera:

$$\hat{H}_0 \psi = \varepsilon_i \psi_i, \quad (2.3.6)$$

gdzie  $\hat{H}_0$  jest statycznym operatorem Hamiltona opisującym wszystkie oddziaływania w cząsteczce, natomiast  $\varepsilon_i$  jest energią  $i$ -tego stanu molekularnego. Gdy układ taki zostanie zaburzony poprzez oświetlenie go promieniowaniem elektromagnetycznym, wówczas przemienne pole elektryczne fali świetlnej wywoła w nim drgania. Operator  $\hat{H}_0$  przestanie opisywać energię układu, a jego miejsce zajmie operator, który oprócz oddziaływań wewnątrz-molekularnych, uwzględni również wpływ pola elektromagnetycznego. Dodatkowo funkcje własne nowego operatora będą różniły się od pierwotnych funkcji własnych  $\psi_i$  i będą zależą od czasu. Otrzymamy więc:

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{ph}}) \Psi_i(\vec{r}, t) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}, t). \quad (2.3.7)$$

Nowe funkcje własne  $\Psi_i(\vec{r}, t)$  można rozwinąć w szereg względem funkcji własnych układu niezaburzonego:



$$\Psi_i(\vec{r}, t) = \sum a_k(t) \psi_k, \quad (2.3.8)$$

w którym współczynniki  $a_k(t)$  oznaczają wkłady do stanu wzbudzonego  $\Psi_i(\vec{r}, t)$  funkcji falowych stanu stacjonarnego  $\psi_k$ .

Wpływ zaburzenia można przedstawić jako zależne od czasu zmieszanie funkcji falowej układu w stanie podstawowym z pozostałymi funkcjami falowymi tego układu. Jeśli natomiast w pewnej chwili czasu  $t$  przestaniemy oświetlać nasz układ, tj. gdy zaburzenie zniknie, to istnieje skończone prawdopodobieństwo, że układ znajdzie się w jakimś stanie końcowym  $\Psi_f$ . Prawdopodobieństwo to jest określone kwadratem odpowiedniego współczynnika  $a_f(t)$  w rozwinięciu szeregu (2.3.8). W rachunku zaburzeń pierwszego rzędu, prawdopodobieństwo przejścia określone jest wzorem:

$$[a_f(t)]^2 = \frac{8\pi^3}{3h^2} \langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle^2 \rho(\nu_{if}) t, \quad (2.3.9)$$

gdzie  $\rho(\nu_{if})$  oznacza gęstość promieniowania elektromagnetycznego dla odpowiedniej częstości przejścia  $\nu_{if}$  (ze stanu  $i$  do stanu  $f$ ),  $t$  jest czasem trwania oddziaływania zaburzającego,  $\langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle$  jest natomiast dipolowym momentem przejścia.  $\hat{\mu}$  jest operatorem momentu dipolowego równym  $-e \sum_j \vec{r}_j$ , gdzie  $e$  jest ładunkiem elementarnym, a  $\vec{r}_j$  jest wektorem położenia  $j$ -tego elektronu. Wzór (2.3.9) określa prawdopodobieństwo absorpcji fotonu.

Dipolowy moment przejścia oblicza się wykorzystując metody kwantowomechaniczne. Ów moment można również wyznaczyć eksperymentalnie na podstawie odpowiednich widm absorpcji, wykorzystując jego związek z siłą oscylatora:

$$f_{osc} = \frac{8\pi^2 \cdot \nu_{if} \cdot m_e \langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle^2}{3he^2}, \quad (2.3.10)$$

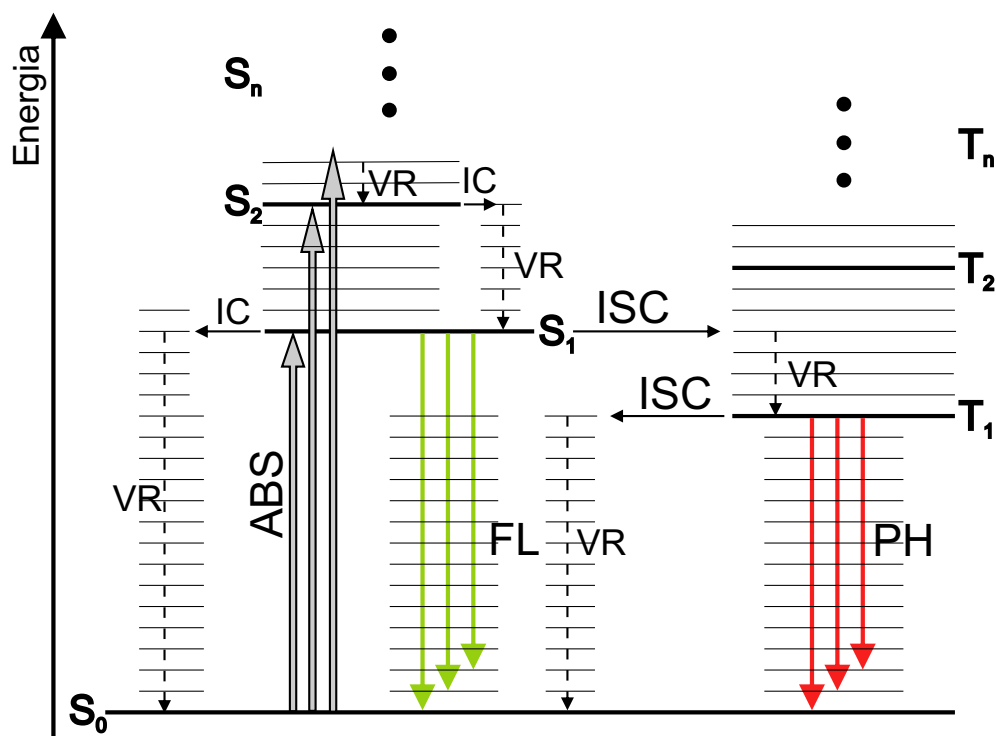
gdzie  $m_e$  oznacza masę elektronu [14].

## 2.4. Procesy fotofizyczne w układach molekularnych

### 2.4.1. Diagram Jabłońskiego

W połowie lat trzydziestych XX wieku polski fizyk Aleksander Jabłoński zaproponował schemat poziomów energetycznych cząsteczki z uwzględnieniem metastabilnego stanu nazwanego później stanem trypletowym [15]. Obecnie, do opisu procesów fotofizycznych we wzbudzonej molekułe stosuje się zmodyfikowane wersje tego schematu

(rysunek 2.4.1). Diagram Jabłońskiego jest schematycznym przedstawieniem względnego położenia poziomów elektronowych oraz oscylacyjnych izolowanej molekuly, bez uwzględniania jej geometrii z punktu widzenia krzywych energii potencjalnej. Przykładowy diagram Jabłońskiego przedstawiony na rysunku 2.4.1 pozwala prześledzić szereg, opisanych poniżej, procesów rozpraszania energii.



Rysunek 2.4.1. Diagram Jabłońskiego przejść energetycznych w cząsteczce

Diagram przedstawia podstawowy stan singletowy  $S_0$ , wzbudzone stany singletowe ( $S_1$ ,  $S_2$ ), wzbudzone stany trypletowe ( $T_1$ ,  $T_2$ ), jak również możliwe przejścia elektronowe pomiędzy tymi stanami. Podpoziomy stanów elektronowych molekuly wynikają z istnienia jej energii oscylacyjnej.

W wyniku absorpcji fotonu (ABS) o odpowiedniej energii, cząsteczka zwykle przechodzi do singletowego stanu wzbudzonego  $S_n$ . Jest to spowodowane faktem, iż cząsteczki organiczne charakteryzują się zwykle singletowym stanem podstawowym, natomiast reguły wyboru bezwzględnie uprzywilejowują procesy przebiegające z zachowaniem spinu. Należy jednak zaznaczyć, iż w przypadku molekuł zawierających ciężkie atomy przejście singlet-tryplet jest możliwe ze względu na silne oddziaływanie spinowo-orbitalne w tego typu cząsteczkach [14, 16].

Procesy rozpraszania energii można zasadniczo podzielić na międzymolekularne

(przenoszenie energii lub elektronu, relaksacja oscylacyjna) i wewnątrzcząsteczkowe. Procesy wewnątrzcząsteczkowe dzielimy na promieniste i bezpromieniste. Zanik stanu wzbudzonego, któremu towarzyszy emisja fotonu może zachodzić w postaci fluorescencji, fosforescencji czy też fluorescencji opóźnionej.

- **Fluorescencja (FL)** jest przejściem promienistym pomiędzy stanami o tej samej multipletowości spinowej, zachodzącym z dużą stałą szybkości,  $k_{FL} \approx (10^6 - 10^9) \text{ s}^{-1}$ , co odpowiada czasowi życia stanów wzbudzonych rzędu nanosekund.
- **Fosforescencja (PH)** jest przejściem promienistym między stanami o różnej multipletowości spinowej. Proces ten, wzbroniony ze względu na spin, ma znacznie mniejszą niż fluorescencja stałą szybkości,  $k_{PH} \approx (10^{-2} - 10^4) \text{ s}^{-1}$ , co oznacza, że zanik stanu wzbudzonego zachodzi na skali co najmniej mikrosekund.

Widmo fluorescencji i fosforescencji w przypadku większości cząsteczek nie zależy od długości fali światła wzbudzającego. Oznacza to, że zgodnie z regułą Kasy, stanem emitującym jest najniższy stan wzbudzony o danej multipletowości. Fluorescencja najczęściej przebiega zgodnie ze schematem:  $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ , natomiast fosforescencja - ze schematem:  $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ .

W przypadku fluorescencji opóźnionej (DFL, delayed fluorescence), w przeciwieństwie do fluorescencji natychmiastowej (bezpośredniej), stany emisyjne  $S_1$  powstają przy udziale stanów trypletowych. Fluorescencja opóźniona może zachodzić w wyniku anihilacji tryplet - tryplet (TTA, triplet-triplet annihilation), zgodnie ze schematem:  $T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0$  lub w wyniku termicznego obsadzenia stanu  $S_1$  ze stanu  $T_1$  (TADF, Thermally Activated Delayed Fluorescence) - zgodnie ze schematem:  $T_1 + \text{fonony} \rightarrow S_1$ . Widmo fluorescencji opóźnionej jest identyczne z widmem fluorescencji bezpośredniej, lecz czas zaniku DFL jest taki jak w przypadku fosforescencji.

Do procesów wewnątrzcząsteczkowych, bezpromienistych zaliczamy: konwersję wewnętrzną i przejście międzysystemowe.

- **Konwersja wewnętrzna (IC, internal conversion)** jest przejściem pomiędzy izoenergetycznymi poziomami oscylacyjnymi różnych stanów elektronowych o tej samej multipletowości. Przejścia tego typu między wyższymi stanami zachodzą bardzo szybko, natomiast konwersja wewnętrzna z pierwszego wzbudzonego stanu singletowego do stanu podstawowego w wielu sztywnych cząsteczkach aromatycznych jest procesem na tyle powolnym, iż nie może konkurować z fluorescencją (tzw. reguła Ermolayewa).

- **Przejście międzysystemowe (ISC, intersystem crossing)** jest procesem formalnie zabronionym, ponieważ dotyczy przejścia pomiędzy izoenergetycznymi stanami o różnej multipletowości. Przejścia takie są jednak obserwowane za sprawą obecności sprzężenia spin-orbita. Jak wiadomo, prawdopodobieństwo przejścia singlet - tryplet ( $S \rightarrow T$ ) jest proporcjonalne do czwartej potęgi liczby atomowej pierwiastka. Cząsteczki organiczne zwykle zbudowane są z atomów lekkich, takich jak węgiel, wodór, tlen czy azot, niemniej jednak obserwacje pokazują, że przejścia  $S \rightarrow T$  zachodzą z niewielką wydajnością i są wrażliwe na obecność w cząsteczce ciężkich atomów. Przykładowo, stała szybkości przejścia międzysystemowego  $S_1 \rightarrow T_1$  w naftalenie wynosi  $1.6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ , podczas gdy w 1-bromonaftalenie stała ta jest trzy rzędy wielkości większa i wynosi  $1.85 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  [14, 16].

Do procesów międzymolekularnych, oprócz przenoszenia energii, które zostanie omówione w dalszej części pracy, zaliczamy także **relaksację oscylacyjną (VR, vibrational relaxation)**. Cząsteczka w stanie wzbudzonym, oprócz uzyskanej energii elektronowej posiada nadmiar energii oscylacyjnej. Relaksacja oscylacyjna jest procesem utraty energii oscylacyjnej w wyniku zderzeń (w ciele stałym połączonych z emisją fononów) z innymi cząsteczkami. W ich wyniku energia ta zostaje zamieniona na energię kinetyczną i przekazana cząsteczkom biorącym udział w zderzeniu [14].

Na diagramie Jabłońskiego (rysunek 2.4.1), stan singletowy cząsteczek organicznych posiada energię wyższą niż odpowiadający mu stan trypletowy. Występowanie różnicy energii pomiędzy tymi stanami, tzw. rozszczepienie singlet - tryplet ( $\Delta E_{ST} = E_S - E_T$ ), można jakościowo wyjaśnić w sposób następujący. Orbitale  $\Psi_1$  i  $\Psi_2$  na których znajdują się dwa elektrony, mają wspólny obszar przekrywania (rysunek 2.4.2). Spiny tych elektronów mogą być zorientowane względem siebie antyrównoległe bądź równoległe. Zgodnie z zasadą Pauliego, istnieje niezerowe prawdopodobieństwo, iż dwa elektrony o antyrównoległych spinach będą znajdować się w tym samym miejscu przestrzeni, tj. będą przebywać w obszarze przekrywania się orbitali. Sytuacja staje się odmienna, gdy spiny elektronów ustawione są równoległe. Odpychanie elektrostatyczne w stanie trypletowym jest wówczas słabsze niż w stanie singletowym i dlatego stan ten charakteryzuje się niższą energią [11]. Rozszczepienie singlet-tryplet jest więc miarą różnicy rozkładu gęstości elektronowej obu stanów.

Energie stanów singletowego ( $E_S$ ) i trypletowego ( $E_T$ ) możemy zapisać za pomocą odpowiednich wzorów:

$$E_S = K_C + J_w, \quad (2.4.1)$$

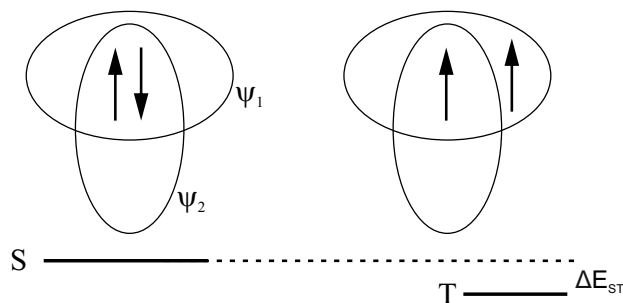
$$E_T = K_C - J_w, \quad (2.4.2)$$

gdzie:

$$K_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \psi_w^*(\vec{r}_1)\psi_n^*(\vec{r}_2) \left( \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \psi_w(\vec{r}_1)\psi_n(\vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2, \quad (2.4.3)$$

natomiast

$$J_w = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \psi_w^*(\vec{r}_1)\psi_n^*(\vec{r}_1) \left( \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \psi_w(\vec{r}_2)\psi_n(\vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2. \quad (2.4.4)$$



Rysunek 2.4.2. Przestrzenne przekrywanie się dwóch orbitali molekularnych z uwzględnieniem różnicy energii pomiędzy stanem singletowym a stanem trypletowym (na podstawie [11])

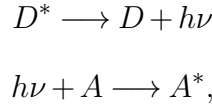
We wzorach (2.4.3) i (2.4.4), wyrażenie  $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  określa odległość pomiędzy elektronami, natomiast  $\epsilon_0$  jest przenikalnością elektryczną próżni. Indeksy  $w$  i  $n$  przy funkcjach falowych odnoszą się odpowiednio do stanu wyższego i stanu niższego. Całka kulombowska  $K_C$  opisuje oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy elektronami znajdującymi się w stanach  $w$  i  $n$  - wzór (2.4.3). Wyrażenie (2.4.4) nosi nazwę całki wymiany  $J_w$ , a jej wkład do energii nazywamy energią wymiany. Energia wymiany jest poprawką, którą należy wprowadzić do całki kulombowskiej, aby uwzględnić wpływ korelacji spinów [17, 18]. Po uwzględnieniu wzorów (2.4.1) i (2.4.2), energia  $\Delta E_{ST}$  równa jest podwójnej całce wymiany [3, 14]:

$$\Delta E_{ST} = E_S - E_T = 2J_w. \quad (2.4.5)$$



## 2.4.2. Mechanizmy przenoszenia energii

Przenoszenie energii elektronowej może odbywać się w sposób promienisty i bezpromienisty. W wyniku promienistego przekazywania energii, wyemitowany przez wzbudzoną cząsteczkę donora  $D^*$  kwant promieniowania zostaje zaabsorbowany przez cząsteczkę akceptora (A), zgodnie ze schematem:



w którym gwiazdka oznacza stan wzbudzony. Szybkość tego procesu zależy między innymi od wielkości nakrywania się widma emisji donora z widmem absorpcji akceptora. Warunek ten można zapisać w postaci odpowiedniej całki nałożenia widm:

$$\int_0^{\infty} F_D(\tilde{\nu}) \varepsilon_e^A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (2.4.6)$$

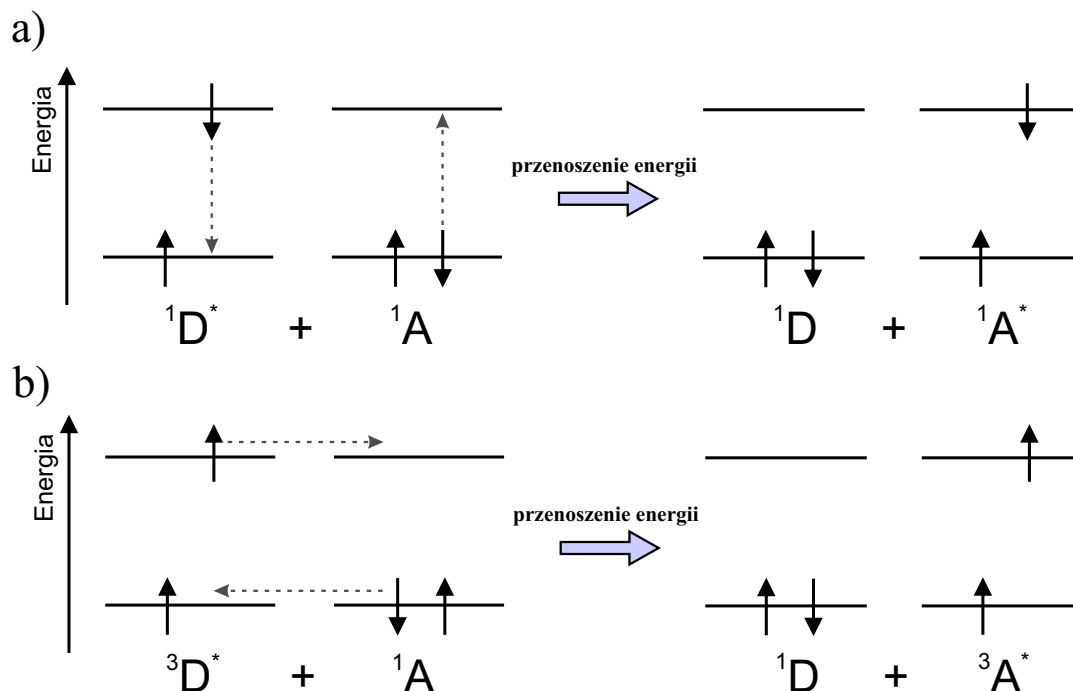
gdzie  $F_D(\tilde{\nu})$  oznacza widmo emisji  $D^*$ , natomiast  $\varepsilon_e^A(\tilde{\nu})$  określa molowy współczynnik ekstynkcji cząsteczek akceptora.

Prawdopodobieństwo promienistego przenoszenia energii można wyrazić wzorem [19]:

$$P_{\text{ET}}^{\text{rad}} \simeq \frac{2.303c_A x}{\eta_{\text{PL}}^{\text{D}}} \cdot \int_0^{\infty} F_D(\tilde{\nu}) \varepsilon_e^A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (2.4.7)$$

w którym  $c_A$  oznacza molowe stężenie akceptora energii,  $x$  jest grubością próbki, natomiast  $\eta_{\text{PL}}^{\text{D}}$  jest kwantową wydajnością fotoluminescencji donora energii. Przenoszenie energii w sposób promienisty może zachodzić na bardzo duże odległości. Proces ten nie wymaga żadnego oddziaływania pomiędzy cząsteczką donora i cząsteczką akceptora. W roztworach rozcieńczonych stanowi on główny mechanizm przenoszenia energii, ponieważ jego prawdopodobieństwo maleje stosunkowo powoli w miarę rozcieńczania [3, 19].

W organicznym ciele stałym przenoszenie energii elektronowej najczęściej odbywa się w sposób bezpromienisty, w wyniku odpowiednich wzajemnych oddziaływań sprzęgających [3]. Całkowite oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy wzbudzoną cząsteczką donora energii a cząsteczką akceptora jest wówczas wypadkową oddziaływań kulombowskich oraz elektronowych oddziaływań wymiennych [19].



Rysunek 2.4.3. Przenoszenie energii typu Förstera (a) oraz typu Dexter (b). Strzałki oznaczają spiny elektronów

### Oddziaływanie dipol-dipol (mechanizm Förstera)

Oddziaływanie kulombowskie można opisać za pomocą szeregu wyrażeń typu multipol-multipol. Dominującym zazwyczaj jest człon określający oddziaływanie dipol-dipol. Jego udział w procesie przenoszenia energii elektronowej został określony przez Förstera wzorem [20]:

$$k_{\text{ET}}^{\text{Förster}} = \frac{9000 \ln 10 \zeta^2}{128 \pi^6 n^4 N_A \tau_D^w R^6} \int_0^\infty \frac{F_D(\tilde{\nu}) \varepsilon_e^A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^4}, \quad (2.4.8)$$

gdzie  $\zeta$  jest czynnikiem liczbowym określającym zależność kątową oddziaływania dipol-dipol,  $n$  jest współczynnikiem załamania światła rozpuszczalnika,  $N_A$  oznacza liczbę Avogadra,  $\tau_D^w$  jest naturalnym (promienistym) czasem życia fluorescencji donora,  $R$  - odległością pomiędzy cząsteczkami wzbudzonego donora  $D^*$  i niewzbudzonego akceptora  $A$ . Czynnikiem podcałkowy  $F_D(\tilde{\nu})$  określa pasmo emisji donora i jest znormalizowany do jedności, tj.  $\int_0^\infty F_D(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1$ .

Mechanizm Förstera przenoszenia energii został zilustrowany na rysunku 2.4.3a. Przejście wzbudzonego elektronu w cząsteczce donora na orbital o niższej energii idzie w parze ze zmianą momentu dipolowego. Zmianie tej towarzyszy powstanie pola elek-

trycznego, które jest proporcjonalne do dipolowego momentu przejścia tejże cząsteczki. Elektron w cząsteczce akceptora doznaje działania siły proporcjonalnej do dipolowego momentu przejścia cząsteczki donora i przechodząc na orbital o wyższej energii, wytwarza swoje własne pole elektryczne, które oddziałuje z elektronem w cząsteczce donora. W takiej sytuacji elektrony cząsteczek donora i akceptora są ze sobą sprzężone przez ich własne pola elektryczne, co w ujęciu mechaniki kwantowej jest opisywane operatorem oddziaływań kulombowskich dipol-dipol [11].

Wzór (2.4.8) na stałą szybkości przenoszenia energii można zapisać w postaci:

$$k_{\text{ET}}^{\text{Förster}} = \frac{1}{\tau_{\text{D}}} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (2.4.9)$$

gdzie  $\tau_{\text{D}}$  jest czasem życia donora w nieobecności akceptora energii. Czas życia donora  $\tau_{\text{D}}$  jest związany z wewnętrznym czasem jego życia  $\tau_{\text{D}}^{\text{w}}$  relacją:

$$\tau_{\text{D}}/\tau_{\text{D}}^{\text{w}} = \eta_{\text{PL}}^{\text{D}}. \quad (2.4.10)$$

Występujący w wyrażeniu (2.4.9) promień krytyczny Förstera  $R_0$  oznacza taką odległość między molekułami  $D^*$  i  $A$ , przy której prawdopodobieństwo bezpromienistego przeniesienia energii elektronowej równe jest prawdopodobieństwu wewnątrzcząsteczkowej dezaktywacji stanu wzbudzonego donora (dla  $R = R_0$ ,  $k_{\text{ET}}^{\text{Förster}} = \frac{1}{\tau_{\text{D}}}$ ). Uwzględniając wzory (2.4.8) i (2.4.9), wyrażenie na  $R_0$  można zapisać w postaci:

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln 10 \zeta^2 \eta_{\text{PL}}^{\text{D}}}{128 \pi^6 n^4 N_{\text{A}}} \int_0^{\infty} \frac{F_{\text{D}}(\tilde{\nu}) \varepsilon_{\text{e}}^{\text{A}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^4}. \quad (2.4.11)$$

Należy zauważyć, iż w oddziaływaniach kulombowskich stała  $k_{\text{ET}}^{\text{Förster}}$  oraz promień krytyczny Förstera nie zależą od natężenia przejść optycznych w cząsteczce donora, gdyż czynnik  $F_{\text{D}}(\tilde{\nu})$  we wzorze (2.4.8) został znormalizowany do jedności. Wielkości te natomiast zależą od siły oscylatora cząsteczki akceptora oraz od wielkości nakładania się widma absorpcji akceptora z widmem emisji donora.

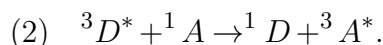
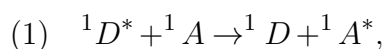
### Elektronowe oddziaływania wymienne (przenoszenie energii typu Dexter)

W przypadku gdy cząsteczka donora znajduje się w pobliżu cząsteczki akceptora, tj. gdy ich elektronowe funkcje falowe nakładają się, może dojść do wymiany elektronów. Przenoszenie energii w wyniku elektronowych oddziaływań wymiennych zostało przeanalizowane przez Dexterę w pracy [21] i opisane jest wzorem [14]:

$$k_{\text{ET}}^{\text{Dexter}} \approx e^{-\frac{2R}{L_B}} \int_0^{\infty} F_D(\tilde{\nu}) \varepsilon_e^A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (2.4.12)$$

gdzie  $L_B$  jest stałą, która odnosi się do efektywnego, średniego promienia Bohra. Funkcje  $F_D(\tilde{\nu})$  i  $\varepsilon_e^A(\tilde{\nu})$  reprezentują znormalizowane do jedności widma, odpowiednio, fluorescencji donora i absorpcji akceptora ( $\int_0^{\infty} F_D(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1$ ,  $\int_0^{\infty} \varepsilon_e^A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1$ ). Oznacza to, że szybkość przenoszenia energii nie zależy od siły oscylatora obu przejść.

Na rysunku 2.4.3 zostały przedstawione dwa sposoby bezpromienistego przenoszenia energii elektronowej, tj:



W obu przypadkach całkowity spin elektronowy - zgodnie z regułami Wignera - jest zachowany. O ile pierwszy proces (przenoszenie energii singlet-singlet) może przebiegać według obu mechanizmów, o tyle proces drugi (przenoszenie energii tryplet-tryplet) jest zabroniony w przypadku oddziaływań kulombowskich [14].

Podsumowując można stwierdzić, że przenoszenie energii typu Dextera jest procesem krótkiego zasięgu (około  $20\text{\AA}$ ), gdyż wymaga nakładania na siebie funkcji falowych obu cząsteczek, natomiast przenoszenie energii w wyniku oddziaływań kulombowskich jest procesem długozasięgowym (zasięg do  $100\text{\AA}$ ).

## 2.5. Dwumolekularne stany wzbudzenia elektronowego

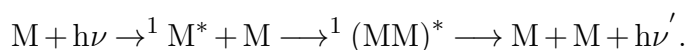
W wyniku wzajemnego oddziaływania dwóch molekuł mogą powstawać tzw. dwumolekularne stany wzbudzenia elektronowego, których funkcje falowe zasadniczo różnią się od funkcji falowych pojedynczych cząsteczek. Prowadzi to do pojawienia się nowych struktur molekularnych, które mogą zostać zidentyfikowane przy użyciu odpowiednich technik spektroskopowych. Dwucząsteczkowy twór, który powstaje w wyniku nałożenia się na siebie odpowiednich funkcji falowych, może istnieć między innymi jako kompleks spotkaniowy, ekscymer bądź ekscypleks. Przyjmuje się, iż w przypadku kompleksu spotkaniowego odległość, pomiędzy dwoma składnikami tworzącymi ten stan, jest większa lub równa  $7\text{\AA}$  [14].



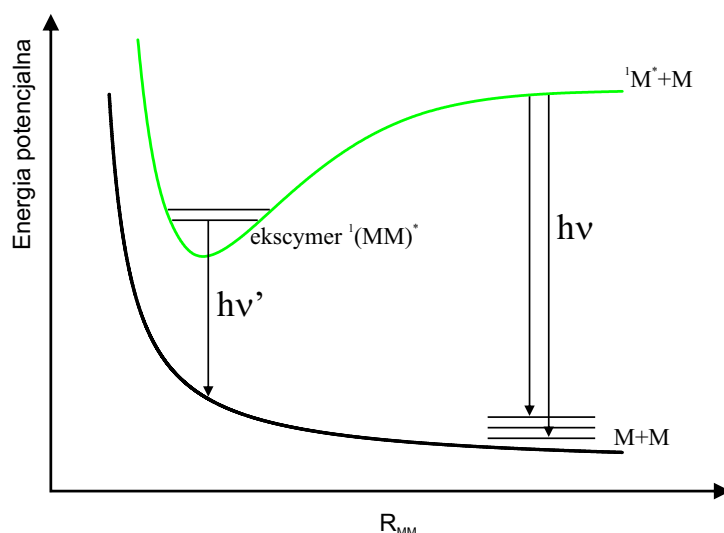
## 2.5.1. Ekscymery

Ekscymer (excited dimer - wzbudzony dimer) jest kompleksem, który istnieje wyłącznie w stanie wzbudzonym, natomiast w stanie podstawowym dysocjuje. Powstaje w wyniku asocjacji dwóch cząsteczek tego samego związku chemicznego, z których jedna jest w stanie wzbudzonym, natomiast druga w stanie podstawowym [14].

Emisja ekscymerowa została przebadana w cząsteczce pirenu przez Förstera i Kaspera [22]. Autorzy ci dla małych stężeń roztworu związku obserwowali fioletową fluorescencję, której widmo odpowiadało przejściu absorpcyjnemu  $S_0 \rightarrow S_1$ . Następnie, wraz ze wzrostem stężenia roztworu, pasmo normalnej emisji zaczynało być stopniowo zastępowane przez szerokie pasmo, które nie wykazywało struktury oscylacyjnej i w dodatku było przesunięte w stronę fal dłuższych. Ten nowy przejaw fluorescencji został przypisany zanikowi ekscymeru prowadzącemu do powrotu cząsteczek do niewiążącego stanu podstawowego [14, 23]. Tworzenie się stanu ekscymerowego i jego zanik zachodzi według schematu:



Pasmo emisji ekscymerowej pozbawione jest jakiegokolwiek struktury (o wyraźnie obłym kształcie widma), ulega poszerzeniu i przesunięte jest w stronę fal dłuższych w stosunku do pasma emisji pojedynczej molekuly, ponieważ przejście elektronowe zachodzi do nieskwantowanego stanu podstawowego (rysunek 2.5.1).



Rysunek 2.5.1. Schemat krzywych energii potencjalnej (dla stanu podstawowego i stanu wzbudzonego) i powstawania ekscymeru



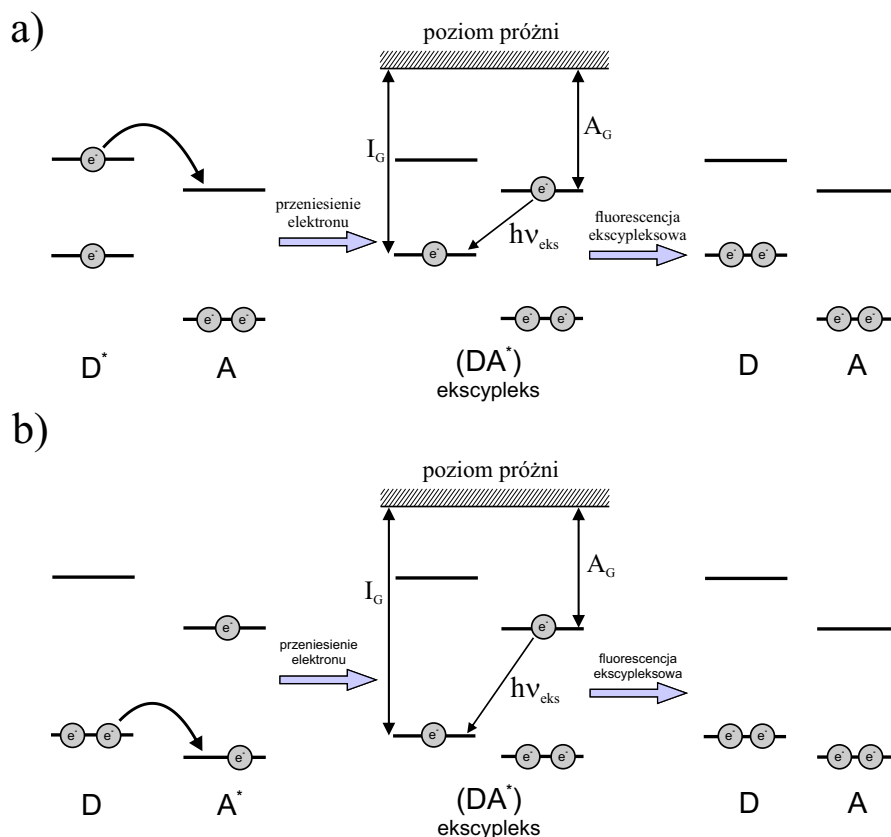
Stany ekscymerowe można opisać przy pomocy odpowiedniej funkcji falowej [14]:

$$\psi_{\text{ekscymer}} = a\psi_{MM^*} + b\psi_{M^*M} + c\psi_{M^-M^+} + d\psi_{M^+M^-}.$$

Z powyższej postaci funkcji falowej, jak również z obliczeń zamieszczonych w literaturze [24,25], wynika jednoznacznie, iż w ekscymerze występuje zarówno rezonans ekscytacyjny ( $MM^* \longleftrightarrow M^*M$ ), jak i rezonans przeniesienia ładunku ( $M^-M^+ \longleftrightarrow M^+M^-$ ) [14]. Zatem, istnienie ekscymeru o jednym rodzaju rezonansu nie jest możliwe [19].

### 2.5.2. Ekscypleksy

Ekscypleks (excited complex - kompleks wzbudzony) podobnie jak ekscymer jest kompleksem, który istnieje wyłącznie w stanie wzbudzonym z tą różnicą, iż powstaje w wyniku oddziaływania dwóch cząsteczek różnych związków chemicznych, z których jedna jest w stanie wzbudzonym, druga natomiast w stanie podstawowym [14].



Rysunek 2.5.2. Mechanizmy powstawania oraz emisji stanów ekscypleksowych w ujęciu teorii orbitali molekularnych, gdy wzbudzenie znajduje się na cząsteczce donora (a) lub akceptora (b). Schemat na podstawie [14]

Zgodnie z modelem Wellera [26], opierającym się na teorii orbitali molekularnych, przeniesienie elektronu następuje w obszarze kompleksu wzbudzonego, z cząsteczki donora D na cząsteczkę akceptora A (rysunek 2.5.2). Funkcja falowa stanu ekscypleksowego może być zapisana w postaci [14]:

$$\psi_{\text{ekscypleks}} = a\psi_{D^*A_0} + b\psi_{D_0A^*} + c\psi_{D^+A^-} + d\psi_{D^-A^+}, \quad (2.5.1)$$

gdzie funkcje:  $a\psi_{D^*A_0}$  i  $b\psi_{D_0A^*}$  dotyczą wzbudzenia elektronowego odpowiednio cząsteczek donora i akceptora. Pozostałe dwa składniki:  $c\psi_{D^+A^-}$  i  $d\psi_{D^-A^+}$ , odnoszą się do procesów z przeniesieniem ładunku (symbole  $D^-$  i  $A^+$  oznaczają stany jonowe, odpowiednio donora i akceptora).

Wydażność tworzenia się stanów ekscypleksowych silnie zależy od wartości energii jonizacji  $I_G$  oraz od powinowactwa elektronowego  $A_G$ . Obie te wielkości są miarą energii, odpowiednio najwyższego wiążącego i najniższego antywiążącego orbitalu molekularnego (rysunek 2.5.2).

Energia tworzenia się stanów ekscypleksowych ( $\Delta E_{\text{eks}}$ ) zależy od:

- energii tworzenia się izolowanych jonów ( $D^-$  i  $A^+$  lub  $D^+$  i  $A^-$ ) w stanie podstawowym,  $\Delta E_{\text{jon}} = I_G - A_G$ ,
- energii jaka jest potrzebna na przeniesienie izolowanych jonów na pewną odległość  $r$  (energia oddziaływań elektrostatycznych,  $E_c(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$ ),
- energii potrzebnej do utworzenia cząsteczki w stanie wzbudzonym (energia wzbudzenia do stanu singletowego -  $E_{00}$ ). W takiej sytuacji otrzymuje się:

$$\Delta E_{\text{eks}} = I_G - A_G - E_c(r) - E_{00}. \quad (2.5.2)$$

Jeżeli o utworzeniu stanu ekscypleksowego decydują stany z przeniesieniem ładunku, maksymalną energię emitowanego fotonu można wyznaczyć ze wzoru [4]:

$$h\nu_{\text{eks}} = I_G - A_G - E_c(r), \quad (2.5.3)$$

gdzie typowo  $E_c > 1\text{eV}$ .

## 2.6. Jonowe i neutralne stany wzbudzone w organicznym ciele stałym

Ogromne znaczenie dla wielu zjawisk elektronowych w materiałach molekularnych, stosowanych w elektronice organicznej, mają stany wzbudzenia elektronowego,

które można podzielić na neutralne i jonowe.

Wzbudzone stany neutralne w kryształach molekularnych można scharakteryzować stosując teorię ekscytonu molekularnego rozwiniętą przez Dawydowa [27]. Stan wzbudzony w idealnym kryształach nie odnosi się do pojedynczej cząsteczki, lecz do jego kolektywnego wzbudzenia. Jeśli kryształ molekularny składa się z  $n$  komórek elementarnych zawierających po jednej cząsteczce, to ich wzajemne, rezonansowe oddziaływania prowadzą do powstania pasma ekscytonowego składającego się z  $n$  podpoziomów. Należy zaznaczyć, że im silniejsze występują oddziaływania w kryształach molekularnych, tym większe można zaobserwować rozszczepienie podpoziomów [28]. Wzajemna interakcja wzbudzonych stanów neutralnych (singletowych i trypletowych) powoduje również, iż mają one energie niższe niż odpowiadające im stany w izolowanej molekuły (rysunek 2.6.2).

W idealnym kryształach, zdelokalizowane wzbudzenie elektronowe można przedstawić za pomocą fali wzbudzenia opisaną wektorem falowym  $\vec{k}$  ( $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ ). Ekscyton jest elektrycznie obojętną kwazicząstką ( $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ ), którą można przedstawić za pomocą układu dwóch skorelowanych - w wyniku wzajemnych oddziaływań kulombowskich - ładunków (elektronu i dziury).

W ogólności, energię ekscytonu opisuje się wyrażeniem [29]:

$$E(\vec{k}) = \Delta\varepsilon + D + \varepsilon(\vec{k}), \quad (2.6.1)$$

gdzie  $\Delta\varepsilon$  jest energią wzbudzenia w izolowanej molekuły,  $D$  oznacza zmianę energii spowodowaną oddziaływaniami dyspersyjnymi wzbudzonej molekuły z otoczeniem w stanie podstawowym, natomiast  $\varepsilon(\vec{k})$  określa energię oddziaływań rezonansowych pomiędzy molekułami.

W kryształach molekularnych z komórką elementarną zawierającą po kilka molekuł, oddziaływania rezonansowe między molekułami nierównoważnymi translacyjnie prowadzą do pojawienia się kilku pasm ekscytonowych (tzw. rozszczepienie Dawydowa). Maksymalna liczba gałęzi pasm ekscytonowych jest równa liczbie molekuł w komórce elementarnej.

Ze względu na rozciągłość przestrzenną funkcji falowej wzbudzonego elektronu, którą umownie określa się za pomocą promienia ekscytonu, wyróżnia się trzy rodzaje ekscytonów (rysunek 2.6.1): Frenkla, Wanniera oraz typu charge-transfer (CT) [3, 27, 30].

W molekularnym ekscytonie Frenkla dwa ładunki zlokalizowane są w obrębie jednej molekuły. Tego typu ekscyton jest silnie związany, a jego promień jest zwykle mniejszy niż stała sieciowa.

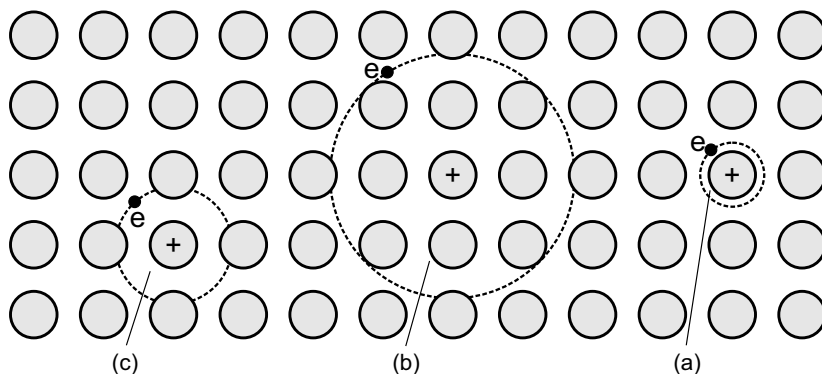


W przypadku ekscytonów Wanniera, istnienie których po raz pierwszy zasugerowali Wannier [31] i Mott [32], funkcja falowa wzbudzenia elektronowego rozciąga się na odległość wielu stałych sieciowych, wynoszącą od 40 Å do 100 Å [16]. Elektrony i dziury są mocno rozseparowane, przez co słabo związane, jednak, ze względu na dalekozasięgowy charakter oddziaływań kulombowskich nie są nośnikami swobodnymi. W materiałach organicznych ekscytony Wanniera raczej nie występują [30], natomiast mogą posłużyć do opisu kolektywnego wzbudzenia w kryształach nieorganicznych (arsenek galu, tlenek miedzi) charakteryzujących się dużą względną przenikalnością elektryczną o wartości rzędu 10.

W materiałach organicznych, oprócz silnie związanych molekularnych ekscytonów Frenkla występują również neutralne, polarne ekscytony z przeniesieniem ładunku (CT, charge transfer), w których ładunki są rozseparowane na odległość jednej lub kilku stałych sieciowych. Ekscytony te, w kontekście dwóch wcześniej przytoczonych przypadków granicznych, nazywa się czasem ekscytonami pośrednimi. Wzbudzenie elektronowe, w którym występuje przeniesienie elektronu lub dziury na molekułę w pobliskim otoczeniu, powoduje utworzenie pary jonowej (elektron - dziura). Energię ekscytonu CT można wyznaczyć ze wzoru [16]:

$$E_{CT} = I_G - A_G - P_{e-h}(r) - E_c(r), \quad (2.6.2)$$

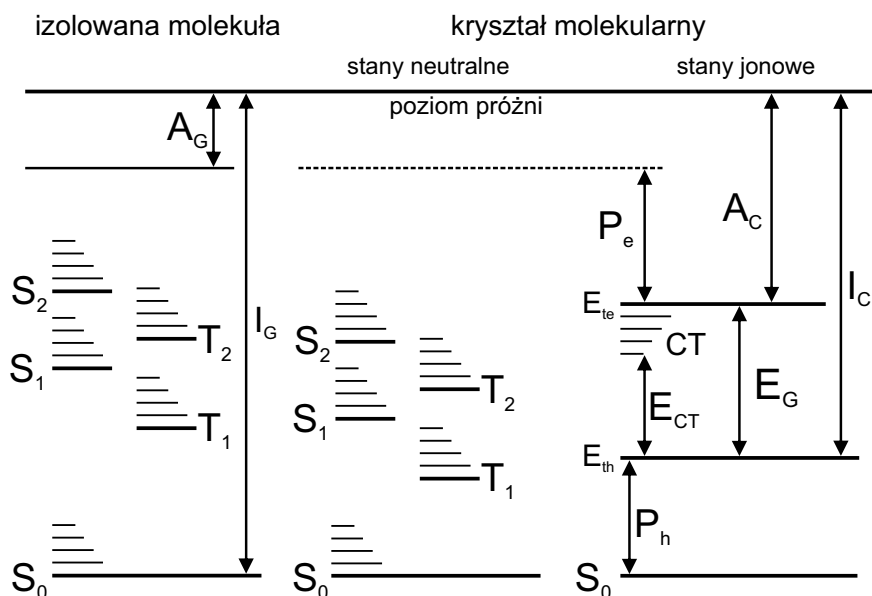
w którym  $P_{e-h}(r)$  określa energię polaryzacji elektronowej kryształu przez parę elektron - dziura (e - h).



Rysunek 2.6.1. Schemat ilustrujący molekularny ekscyton Frenkla (a), ekscyton Wanniera (b), pośredni ekscyton typu charge-transfer (c)

Pasma ekscytonowe w materiałach organicznych są zwykle bardzo wąskie. W przypadku ekscytonów singletowych ich szerokość zawiera się w przedziale od 0.01 eV do

0.04 eV, zaś w przypadku ekscytonów trypletowych są jeszcze węższe, o szerokości rzędu 0.001 eV [29]. Dlatego też, w większości przypadków, w temperaturze pokojowej ruch ekscytonów, zarówno singletowych, jak i trypletowych, jest typu hoppingowego [30].



Rysunek 2.6.2. Diagram poziomów energetycznych izolowanej molekuli oraz kryształu molekularnego. Użyte symbole zostały objaśnione w tekście

W kryształach molekularnych oddziaływaniom międzycząsteczkowym van der Waalsa towarzyszą elektronowe efekty polaryzacyjne, które w znaczny sposób zmieniają poziomy energetyczne. Lyons [33] po raz pierwszy zwrócił uwagę na bardzo istotny fakt doświadczalny, charakterystyczny dla kryształów organicznych, iż energia jonizacji kryształu ( $I_C$ ) jest mniejsza od energii jonizacji izolowanej molekuli ( $I_G$ ). Jest przy tym mało prawdopodobne, aby tak znaczna różnica (równa 1.5 eV w kryształ antracenu) [29] wynikała jedynie ze słabych oddziaływań van der Waalsa. Lyons założył, że dzięki energii uzyskanej w wyniku polaryzacji elektronowej kryształu przez dziurę, proces jonizacji kryształu wymaga dostarczenia mniejszej energii niż w przypadku izolowanej molekuli. Założenie to można przedstawić w postaci prostego wzoru:

$$P_h = I_G - I_C, \quad (2.6.3)$$

gdzie  $P_h$  jest energią polaryzacji dziury w kryształ. W wyniku omówionych procesów, wartość powinowactwa elektronowego w kryształ ( $A_C$ ) jest odpowiednio większa od wartości powinowactwa elektronowego w izolowanej molekule ( $A_G$ ). Różnica ta wynosi:

$$P_e = A_C - A_G \quad (2.6.4)$$

i nosi nazwę energii polaryzacji elektronu w kryształach. Wartości  $I_C$  oraz  $A_C$  można wyznaczyć bezpośrednio, korzystając z technik spektroskopii fotoelektronowej [34, 35].

Należy zaznaczyć, że stany jonowe biorą udział w przewodnictwie elektrycznym. Poziomy energii  $E_{te}$  i  $E_{th}$ , związane z transportem odpowiednio elektronów i dziur, zasadniczo należy utożsamiać z wąskimi pasmami elektronowymi (odpowiednio przewodnictwa i walencyjnym). Stany CT - zlokalizowane poniżej wąskiego pasma przewodnictwa - nie biorą udziału w przewodnictwie elektrycznym, ułatwiają natomiast powstawanie swobodnych nośników ładunku, gdyż energia potrzebna do ich utworzenia ze stanu CT jest mniejsza niż przerwa energetyczna  $E_G$ .

# Rozdział 3

## Elektromodulacja dysocjacji ekscytonów

### 3.1. Mechanizmy generacji fotoprądu

Powstawanie fotoprądu w organicznym ciele stałym jest konsekwencją kilku procesów:

- a) generacji nośników ładunku w objętości próbki, która jest wynikiem dysocjacji ekscytonów [30],
- b) dysocjacji ekscytonów singletowych i trypletowych na złączu metal - materiał organiczny [36],
- c) optycznego uwalniania spułapkowanych nośników ładunku [37].

#### 3.1.1. Generacja objętościowa fotoprądu

W procesach wewnętrznych, które mają miejsce w całej objętości próbki, generacja swobodnych nośników ładunku zachodzi przy udziale par elektron-dziura (pary  $e - h$ ). Pary te mogą powstawać w wyniku oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materiałem molekularnym (jest to proces fotogeneracji objętościowej). Drugim sposobem na wygenerowanie swobodnych nośników ładunku w objętości próbki jest pochłonięcie energii fononów przez elektron znajdujący się w paśmie walencyjnym układu molekularnego (proces generacji termicznej). W tym przypadku elektrony mogą otrzymać wystarczająco dużą energię, aby bezpośrednio przeskoczyć z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa (przejście pasmo-pasmo). Proces ten z dwóch powodów jest jednak mało prawdopodobny. Po pierwsze, ze względu na szeroką przerwę energetyczną pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa, po drugie -

ze względu na małe prawdopodobieństwo przejścia pomiędzy pasmami ze względu na słabe nakładanie się odpowiednich funkcji falowych. Proces fotogeneracji objętościowej, jako że jest zdecydowanie bardziej prawdopodobny, zostanie bliżej omówiony [16, 30].

Zjawiska fotogeneracji nośników ładunku w organicznych kryształach molekularnych były przedmiotem badań i kontrowersji przez wiele lat. Pod koniec lat sześćdziesiątych XX wieku J. Burgos, N. Geacintov i M. Pope [38–40] na podstawie analizy widm fotoprądu stwierdzili, że fotogeneracja nośników ładunku w kryształach antracenu przebiega z udziałem procesu autojonizacji. Pokazali oni również, że klasyczny mechanizm przejścia pasmo-pasmo, powszechnie wykorzystywany w przypadku półprzewodników nieorganicznych, nie obowiązuje w układach organicznych.

Teoretyczne podstawy mechanizmu autojonizacji podał Jortner w pracy [41], nawiązując do teorii wewnątrzcząsteczkowej relaksacji oscylacyjnej. Wewnętrzna fotojonizacja rozpatrywana jest tu jako oddziaływanie pomiędzy wzbudzonymi stanami neutralnymi (ekscytony typu Frenkla) a zjonizowanymi stanami kryształu. Wydajność kwantowa autojonizacji w tym przypadku uzależniona jest od wewnątrzcząsteczkowych przejść relaksacyjnych stanu wzbudzonego.

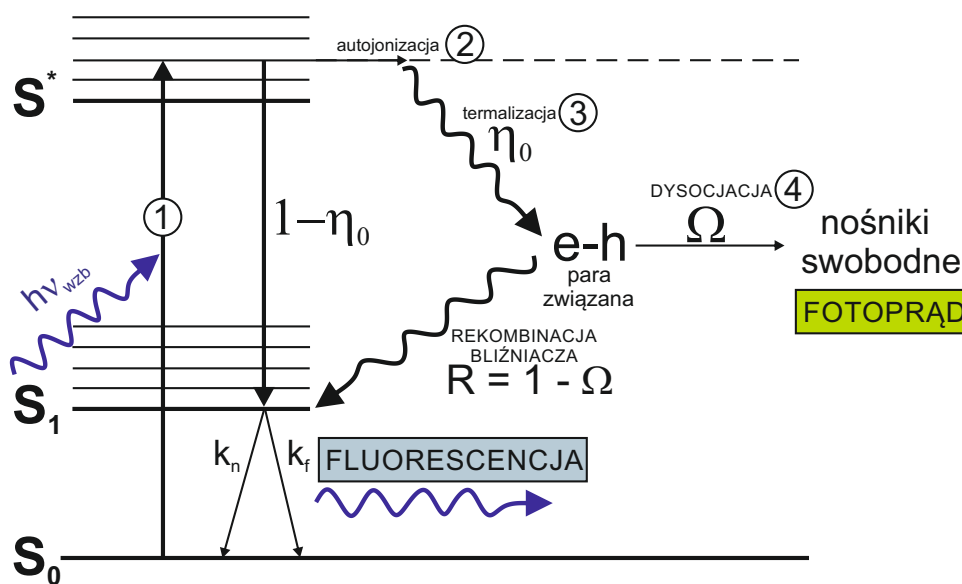
Proces fotogeneracji swobodnych nośników ładunku (rysunek 3.1.1) w organicznym ciele stałym przebiega wieloetapowo. W pierwszym etapie, w wyniku absorpcji fotonu o energii  $h\nu_{wzb}$ , molekula z singletowego stanu podstawowego  $S_0$  przechodzi do tzw. gorącego ekscytonowego stanu wzbudzonego  $S^*$  tworząc ekscyton typu Frenkla. Stan  $S^*$  może, z prawdopodobieństwem równym  $1 - \eta_0$ , w wyniku relaksacji oscylacyjnej i konwersji wewnętrznej, przejść do stanu emisyjnego  $S_1$ . W drugim etapie następuje autojonizacja stanu wzbudzenia molekularnego, w wyniku której tworzy się dodatnio naładowany jon macierzysty i „gorący” elektron, tj. posiadający nadmiar energii kinetycznej. W trzecim etapie ów „gorący”, quasi-swobodny elektron dzięki rozpraszaniu niesprężystemu szybko traci początkowy nadmiar energii i ulega termalizacji na drodze o długości  $r_{th}$ , tworząc z prawdopodobieństwem  $\eta_0$ , stan pary związanej (bliźniaczej)  $e - h$ , nazywanej również stanem CT (z przeniesieniem ładunku). Ładunki tworzące parę związaną rozdzielone są na odległość jednej lub kilku stałych sieciowych i oddziałują ze sobą siłami kulombowskimi. W czwartym, ostatnim etapie, pary związane  $e - h$  z prawdopodobieństwem  $\Omega$  dysocjują na swobodne nośniki ładunku, których obecność jest rejestrowana w pomiarze fotoprądu. Pary bliźniacze mogą również, z prawdopodobieństwem  $R = 1 - \Omega$ , w wyniku rekombinacji bliźniaczej odtworzyć stan emisyjny  $S_1$ . Stan singletowy  $S_1$  zanika do stanu  $S_0$  promieniście (ze stałą szybkości  $k_f$ ), co obserwujemy w pomiarze fluorescencji bądź bezpromieniście, z emisją fononu (ze stałą szybkości  $k_n$ ). Prawdopodobieństwo dysocjacji par związanych  $e - h$  silnie zależy od

natężenia przyłożonego pola elektrycznego  $\vec{F}$ . Zwykle przyjmuje się, iż na proces tworzenia par bliźniaczych nie ma wpływu zewnętrzne pole elektryczne ( $\eta_0 = const$ , patrz punkt 3.1.1.2). W takim wypadku wzór na kwantową wydajność fotogeneracji ładunku przybiera postać:

$$\eta(F) = \eta_0 \Omega(F). \quad (3.1.1)$$

Jest wiele modeli, dzięki którym możliwe jest obliczenie prawdopodobieństwa dysocjacji  $\Omega$  pary związanej  $e-h$ . Do najważniejszych można zaliczyć:

- model Poole'a-Frenkla [42],
- model Onsagera [43],
- model Sano-Tachiyi-Noolandiego-Honga [44, 45].



Rysunek 3.1.1. Schemat fotogeneracji swobodnych nośników ładunku z udziałem pary związanej  $e-h$ , gdy wzbudzenie zachodzi w zakresie spektralnym związanym z singletowym przejściem ekscytonowym w typowym fotoprzewodniku organicznym wykazującym fluorescencję

### 3.1.1.1. Model Poole'a-Frenkla

Model ten opisuje termicznie aktywowaną dysocjację pary bliźniaczej  $e-h$  na swobodne nośniki ładunku w zewnętrznym polu elektrycznym. W modelu Poole'a-Frenkla kulombowska bariera potencjału o wysokości  $W$  (rysunek 3.1.2a), po przyłożeniu zewnętrznego pola elektrycznego, ulega obniżeniu o  $\Delta W = W_{pot}(0) - W_{pot}(F) = \beta_{PF} F^{1/2}$  (rysunek 3.1.2b), co finalnie wpływa na wzrost prawdopodobieństwa rozdziału

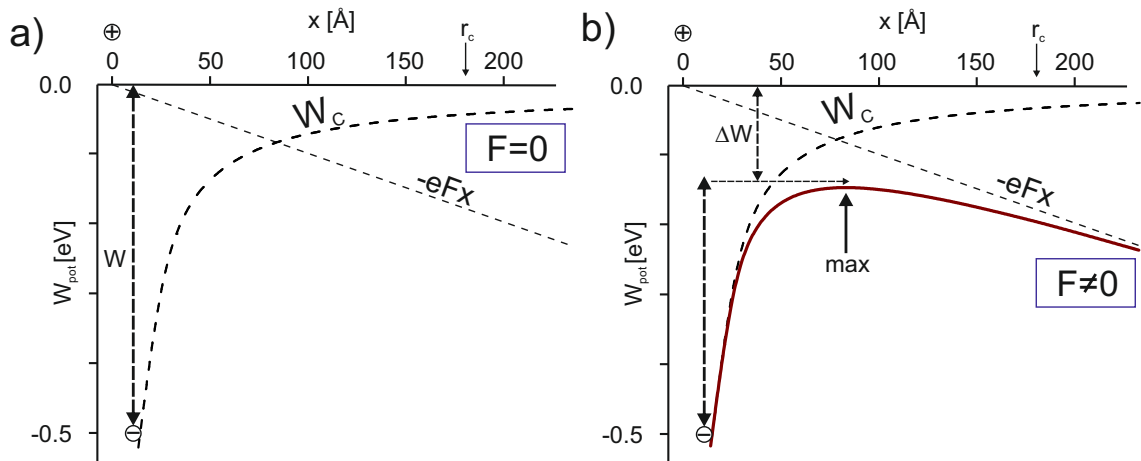
pary nośników ładunku:

$$\Omega(F) = \Omega(0) \exp(b_{\text{PF}} F^{1/2}), \quad (3.1.2)$$

przy czym

$$b_{\text{PF}} = \frac{\beta_{\text{PF}}}{k_{\text{B}}T} = (k_{\text{B}}T)^{-1} \left[ \left( \frac{e^3}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \right) \right]^{1/2}. \quad (3.1.3)$$

We wzorze (3.2.3),  $k_{\text{B}}$  oznacza stałą Boltzmann, natomiast  $T$  jest temperaturą w skali bezwzględnej.



Rysunek 3.1.2. Bariera potencjału dla nośnika ładunku bez zewnętrznego pola elektrycznego (a) oraz w obecności zewnętrznego pola elektrycznego (b). Wykresy energii potencjalnej sporządzono dla  $\epsilon_r = 3.0$  i  $F = 10^5 \text{ V/cm}$

Tabak i Warter w pracy [46], wprowadzając dwa uzupełnienia do modelu Poole'a-Frenkla, otrzymali wyrażenie na kwantową wydajność fotogeneracji nośników ładunku. Po pierwsze, założyli oni, że maksymalna szybkość generacji swobodnych nośników ładunku musi być ograniczona strumieniem padających fotonów (kwantowa wydajność generacji swobodnych nośników ładunku nie może przekroczyć jedności). Po drugie, uwzględnili fakt, iż procesy rekombinacji nośników ładunku (o stałej szybkości  $k_r$ ) i dysocjacji na swobodne nośniki ładunku (stała szybkości  $k_d$ ) muszą ze sobą konkurować, tzn. że szybkość fotogeneracji nośników ładunku jest równa sumie aktów rekombinacji i dysocjacji w jednostce czasu, co przedstawia poniższy wzór:

$$dN/dt = g_\nu - N/\tau_r - N/\tau_d. \quad (3.1.4)$$

We wzorze tym  $N$  oznacza koncentrację wygenerowanych wszystkich par nośników ła-

dunku,  $g_\nu$  jest szybkością generacji nośników ładunku, wprost proporcjonalną do strumienia padających fotonów,  $1/\tau_r$  oznacza szybkość rekombinacji nośników ładunku, natomiast  $1/\tau_d$  opisuje szybkość dysocjacji par związanych na swobodne nośniki.

Skoro szybkość generacji swobodnych nośników ładunku wynosi  $N/\tau_d$ , a  $g_\nu$  jest szybkością ich generacji, to wyrażenie na wydajność procesu fotogeneracji nośników ładunku opisuje wyrażenie:

$$\eta = \frac{N/\tau_d}{g_\nu} = \frac{1}{1 + \tau_d/\tau_r}. \quad (3.1.5)$$

W dużych polach elektrycznych zwykle stosuje się formalizm jednowymiarowy i wówczas proces dysocjacji ekscytonu na parę nośników swobodnych można opisać za pomocą kinetycznej stałej szybkości pierwszego rodzaju:

$$k_d = k_0 \exp(\beta_{PF} F^{1/2}), \quad (3.1.6)$$

gdzie  $k_0$  jest zeropolową stałą szybkości opisaną wyrażeniem

$$k_0 = \nu_0 \exp\left(-\frac{W(0)}{k_B T}\right). \quad (3.1.7)$$

W powyższym wzorze  $W(0)$  oznacza wysokość kulombowskiej bariery potencjału przy braku zewnętrznego pola elektrycznego,  $\nu_0$  jest tzw. częstotliwością prób ucieczki nośnika ze studni potencjału. Wzór na wydajność dysocjacji par  $e-h$  w modelu Poole'a-Frenkla (P-F) przybiera postać:

$$\Omega_{PF}(F) = \frac{k_d}{k_d + k_r} = \frac{\exp(b_{PF} F^{1/2})}{\exp(b_{PF} F^{1/2}) + A_{PF}}, \quad (3.1.8)$$

gdzie stała szybkości  $k_d$  opisuje proces dysocjacji stanu CT, a parametr  $A_{PF} = \frac{k_r}{k_0}$  określa, ile razy stała rekombinacji jest większa od zeropolowej stałej dysocjacji. Model Poole'a-Frenkla opisuje jednoetapowy przeskoczenie nośnika ładunku nad kulombowską barierą potencjału. W organicznych ciałach stałych formalizmu tego raczej się nie stosuje, głównie z tego powodu, że pasma energetyczne są bardzo wąskie ze względu na silnie zlokalizowane orbitale molekularne. W materiałach organicznych dysocjacja par  $e-h$  przebiega wieloetapowo, tzn. dyfuzyjnie.

### 3.1.1.2. Model Onsagera

Do opisu dysocjacji ekscytonów w organicznym ciele stałym z powodzeniem [47] może posłużyć model Onsagera rekombinacji par bliźniaczych  $e-h$  [43]. W modelu



tym, w przeciwieństwie do modelu Poole'a-Frenkla, prawdopodobieństwo dysocjacji  $\Omega$ , pary związanej  $e-h$  wyznacza się rozpatrując ruch dyfuzyjny i dryf nośnika ładunku w wypadkowym polu elektrycznym, złożonym z kulombowskiego pola wytworzonego przez nośnik ładunku przeciwnego znaku oraz zewnętrznego pola elektrycznego.

Proces dysocjacji ekscytonu przebiega w dwóch etapach. Po optycznym wzbudzeniu molekuly, nośniki ładunku zostają rozseparowane na pewną odległość  $r_0$  (pierwotna odległość pomiędzy dwoma ładunkami tj. odległość termalizacji), tworząc bliźniaczą parę  $e-h$  (stan CT). W drugim etapie, nośniki ładunku poruszają się, wykonując dyfuzyjne ruchy Browna, w „asyście” elektrostatycznego oddziaływania kulombowskiego i zewnętrznego pola elektrycznego. Ostatecznie, nośniki te rekombinują odtwarzając stan emisyjny lub dysocjują przyczyniając się do powstania fotoprądu.

W celu wyznaczenia prawdopodobieństwa dysocjacji  $\Omega$ , pary związanej  $e-h$ , Onsager rozwiązał równanie Smoluchowskiego, które opisuje dyfuzyjny ruch nośnika ładunku w ośrodku ciągłym, jednorodnym i izotropowym, w obecności zewnętrznego pola elektrycznego:

$$\vec{\nabla} \circ \vec{j} = G\delta(\vec{r} - \vec{r}_0), \quad (3.1.9)$$

$$\vec{j}(r) = -D \exp(-W) \text{grad}[\exp(W)\rho]. \quad (3.1.10)$$

W powyższym wzorze  $\vec{j}$  oznacza gęstość strumienia cząstek,  $\rho(\vec{r}|\vec{r}_0)$  jest funkcją opisującą gęstość ich rozkładu,  $\vec{r}$  oznacza położenie nośnika w stosunku do jego macierzystego jonu,  $G$  charakteryzuje szybkość generacji pierwotnych par  $e-h$ , natomiast  $D$  jest względnym współczynnikiem dyfuzji ( $D = D_e + D_h$ ,  $D_e$  i  $D_h$  są odpowiednio współczynnikami dyfuzji elektronu i dziury). We wzorze 3.1.9,  $\delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$  określa rozkład par pierwotnych dany funkcją delta Diraca, co odpowiada izotropowemu wytwarzaniu tychże par o promieniu  $r_0$ . Energia potencjalna oddziaływań wzajemnych dwóch nośników ładunku pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego wynosi:

$$\frac{W_{\text{pot}}}{k_B T} = W(r) = -\left(\frac{r_c}{r} + \frac{eFr \cos\theta}{k_B T}\right), \quad (3.1.11)$$

gdzie

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (3.1.12)$$

jest tzw. promieniem Onsagera, tj. odległością, przy której energia oddziaływania kulombowskiego pomiędzy dwoma ładunkami jest równa energii termicznej, wynoszącej

$k_B T$ . Zwrot wektora zewnętrznego pola elektrycznego  $\vec{F}$  jest zgodny z osią  $z$ , natomiast  $\theta$  jest kątem biegunowym pomiędzy wektorem łączącym nośniki a wektorem natężenia zewnętrznego pola elektrycznego  $\vec{F}$ .

Przy założeniu, że pierwotne pary bliźniacze są formowane w odległości  $r_0$ , wyrażenie na prawdopodobieństwo dysocjacji pary  $e-h$  (tzw. prawdopodobieństwo ucieczki nośnika ładunku), zależne od zewnętrznego pola elektrycznego, przybiera postać [43,48]:

$$\Omega_{\text{Ons}}(F) = 1 - \xi^{-1} \sum_{m=1}^{\infty} P_m(r_c/r_0) P_m(\xi), \quad (3.1.13)$$

gdzie  $P_m$  jest niekompletną funkcją gamma rzędu  $m$ , natomiast

$$\xi = \frac{er_0 F}{k_B T}. \quad (3.1.14)$$

Wydażność fotogeneracji nośników ładunku zapisujemy wzorem:

$$\eta = \eta_0 \Omega_{\text{Ons}}(F). \quad (3.1.15)$$

Warto tutaj zauważyć, iż  $\eta_0$  oznacza pierwotną, niezależną od zewnętrznego pola elektrycznego wydażność wytwarzania par bliźniaczych  $e-h$  o promieniu  $r_0$ . Niezależność ta pozostaje w zgodzie z powszechnie stosowaną interpretacją teorii Onsagera, która nie opisuje natury pierwszego etapu rozdziału nośników ładunku, a powstanie pary pierwotnej opisane jest w niej warunkiem początkowym dla równania Smoluchowskiego. Niemniej, w literaturze przedmiotu istnieją prace dotyczące modyfikacji formalizmu Onsagera na wypadek wpływu zewnętrznego pola elektrycznego na stałą  $\eta_0$  [44] (patrz również [49] str. 183-269). W szczególności, jak przedstawiono w pracy [50], prawdopodobieństwo  $\eta_0$  powinno być zależne od zewnętrznego pola elektrycznego w układach amorficznych, w których proces dysocjacji ekscytonu rozpoczyna się z pierwszego wzbudzonego stanu singletowego  $S_1$  (a nie ze stanu  $S^*$ , jak założono na rysunku 3.1.1), o średniej energii mniejszej niż energie bliźniaczych par  $e-h$ .

### 3.1.1.3. Model Sano-Tachiyi-Noolandiego-Honga

Kolejnym modelem, dzięki któremu można wyznaczyć prawdopodobieństwo dysocjacji  $\Omega$  pary związanej  $e-h$  jest model opracowany przez Sano i Tachiyę [45] oraz niezależnie przez Noolandi'ego i Honga [44] oznaczany dalej jako STNH. W podejściu tym, podobnie jak w modelu Onsagera, rozwiązuje się równanie Smoluchowskiego, jednak z innymi warunkami brzegowymi:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r|r_0) = 0, \quad (3.1.16)$$

$$j_r = -\kappa\rho \quad \text{dla } r = a, \quad (3.1.17)$$

gdzie  $j_r$  jest składową radialną gęstości strumienia cząstek opisanego wzorem 3.1.10. W drugim warunku brzegowym (3.1.17) zakłada się, iż proces rekombinacji nośników ładunku zachodzi na sferze o promieniu  $a$ , ze skończoną szybkością  $\kappa$ .

Jeżeli przez  $p(r, \theta)$  oznaczyć prawdopodobieństwo tego, iż pary bliźniacze nie ulegną rekombinacji, natomiast pierwotną funkcję rozkładu charakteryzującą pary związane oznaczyć przez  $g(r, \theta)$ , prawdopodobieństwo ucieczki nośnika ładunku można wyznaczyć przeprowadzając odpowiednie całkowanie:

$$\Omega(F) = \int p(r, \theta) g(r, \theta) d\tau, \quad (3.1.18)$$

gdzie  $d\tau$  jest elementem objętości. Pierwotną funkcję rozkładu  $g(r, \theta)$  można opisywać za pomocą funkcji Diraca (funkcja rozkładu izotropowego):

$$g(r, \theta) = \frac{1}{4\pi r_0^2} \delta(r - r_0), \quad (3.1.19)$$

bądź innych funkcji, jak to zostało pokazane w pracach [51, 52]. Stąd, analityczne wyrażenie na średnie prawdopodobieństwo ucieczki nośnika ładunku w modelu STNH, wyprowadzone przez Wójcika i Tachiyę, ma postać [53]:

$$\Omega_{\text{STNH}}(F) = 1 - \frac{r_c}{r_0} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{l=0}^{\infty} a_{1,0} \beta_1 Z_1^2 \left( \frac{2r_0}{r_c} \right) Z_1^2 \left( \frac{2k_B T}{er_0 F} \right) \quad (3.1.20)$$

gdzie  $Z_1^2$  jest funkcją specjalną drugiego rodzaju, wyrażoną poprzez liniową kombinację funkcji Bessela (zobacz [44]). Współczynniki  $a_{1,0}$  są określone przez rozwinięcie funkcji Onsagera [54] w szereg w bazie wielomianów Legendre'a. W obliczeniach numerycznych wartości współczynników  $\beta_1$  jak również funkcji specjalnych można wyznaczyć stosując standardowe procedury (patrz [52]).

Należy tutaj zauważyć, że wyznaczenie prawdopodobieństwa dysocjacji  $\Omega$  par  $e - h$  na gruncie modelu STNH wymaga raczej żmudnych operacji matematycznych. Z tego względu do opisu procesu dysocjacji par  $e - h$  w organicznym ciele stałym stosuje się zwykle formalizm Onsagera, w którym promień rekombinacji końcowej  $a = 0$  (patrz punkt 3.1.1.2) lub empiryczne wyrażenie podane przez Brauna [55] próbujące uwzględnić niezerowy promień rekombinacji. Prawdopodobieństwo tego, że para  $e - h$

(stan CT) o promieniu  $a$  ulegnie dysocjacji w jednoetapowym, aktywowanym termicznie procesie kinetycznym pierwszego rzędu, można w modelu Brauna wyrazić wzorem:

$$\Omega_{\text{Braun}}(F) = \frac{k_d(F)}{k_r + k_d(F)} = \frac{f_{34}(F)}{A_{\text{Br}} + f_{34}(F)}, \quad (3.1.21)$$

w którym parametr  $A_{\text{Br}} = \frac{k_r}{k_d(F=0)}$  określa ile razy zanik (promienisty i bezpromienisty) stanu CT do stanu podstawowego jest wydajniejszy od kanału dysocjacyjnego w zerowym polu elektrycznym - por. wzór 3.1.8 dla modelu P-F. Funkcja  $f_{34}(F)$  zaczerpnięta z pracy Onsagera z roku 1934 [56] dotyczącej rekombinacji objętościowej nośników ładunku przybiera postać:

$$f_{34}(u) = \frac{I_1\left(2\sqrt{2(u)}\right)}{\sqrt{2u}}, \quad (3.1.22)$$

w której  $I_1$  jest zmodyfikowaną funkcją Bessela pierwszego rodzaju, a  $u = \frac{eFr_c}{k_B T}$  jest bezwymiarowym parametrem charakteryzującym pole elektryczne. Pomimo iż empiryczne wyrażenie na  $\Omega(F)$ , (3.1.21) jest w literaturze krytykowane, model Brauna został z powodzeniem wykorzystany do opisu dysocjacji par  $e-h$  w układach organicznych, stosowanych w szczególności w ogniwach fotowoltaicznych i diodach elektroluminescencyjnych [57–60].

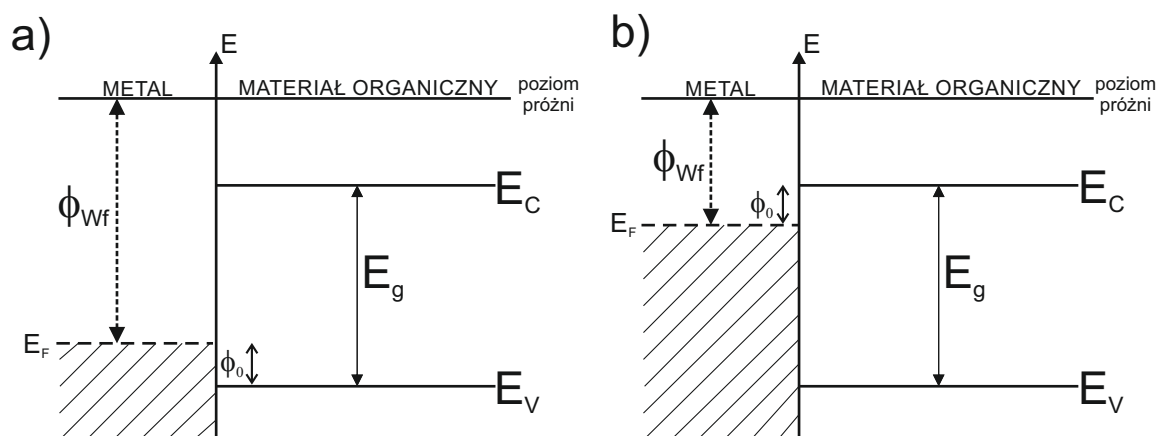
### 3.1.2. Generacja powierzchniowa fotoprądu

Materiały molekularne stosowane w elektronice organicznej charakteryzują się względnie dużą przerwą energetyczną. Oznacza to, że koncentracja nośników ładunku (swobodnych i spułapkowanych) generowanych termicznie jest niewielka. Aby w materiałach tych mógł popłynąć prąd elektryczny, należy wprowadzić do nich (wstrzyknąć) nośniki ładunku z zewnątrz, zwykle stosując elektrody metaliczne. Przelektrodowy, powierzchniowy obszar w materiale organicznym odgrywa bardzo ważną rolę w zewnętrznych procesach generacji nośników ładunku. Procesy elektronowe zachodzące blisko złącza metal/materiał molekularny wpływają na przebieg różnych zjawisk fizycznych. Rozróżnia się dwa obszary, które mają bezpośredni wpływ na procesy powierzchniowe, takie jak iniekcja nośników ładunku do materiału molekularnego czy proces powrotu nośnika do elektrody (rekombinacja elektrodowa) [61]. Pierwszy z nich, zlokalizowany najbliżej elektrody metalicznej o szerokości wynoszącej od dwóch do trzech odległości międzymolekularnych, uwarunkowany jest poprzez procesy tunelowania nośników ładunku, udział stanów powierzchniowych czy grubość warstwy podwójnej. W tym obszarze z dużym prawdopodobieństwem może zajść: iniekcja termiczna, ekscy-

tonowa czy też rekombinacja elektrodowa nośnika ładunku. W miarę wzrostu odległości od elektrody wpływ wyżej wymienionych procesów na transport ładunku staje się coraz mniej znaczący. Wielkość drugiego obszaru, znacznie grubszego, jest uwarunkowana zasięgiem oddziaływań kulombowskich związanych z siłami zwierciadlanymi, długością drogi dyfuzji nośników ładunku i ekscytonów, jak również głębokością penetracji zaabsorbowanego światła. Warto ponadto podkreślić, iż oddziaływania pomiędzy materiałem molekularnym a podłożem mogą prowadzić do zmiany struktury materiału organicznego w obu wspomnianych obszarach. Biorąc pod uwagę powyższe można stwierdzić, iż obszar podpowierzchniowy materiału organicznego jest stosunkowo szeroki, a w dodatku niejednorodny.

### 3.1.2.1. Mechanizmy iniekcji

Wydajność iniekcji nośników ładunku obu znaków do materiału molekularnego zależy przede wszystkim od położenia poziomu Fermiego w metalu względem położenia poziomów HOMO i LUMO w izolatorze. Zgodnie z rysunkiem 3.1.3, dziury są dobrze wstrzykiwane do materiału molekularnego wtedy, gdy poziom HOMO leży blisko poziomu Fermiego w metalu (rysunek 3.1.3a), natomiast elektrony są wydajniej wstrzykiwane, gdy poziom Fermiego jest w kontakcie z poziomem LUMO izolatora (rysunek 3.1.3b). Zatem, chcąc zapewnić wydajną iniekcję nośników ładunku należy dobrać odpowiedni metal do badanego układu. Trzeba bowiem pamiętać, że metale o dużej pracy wyjścia elektronów efektywniej wstrzykują dziury, podczas gdy iniekcja elektronów zachodzi wydajniej w przypadku metali o małej pracy wyjścia.



Rysunek 3.1.3. Schemat poziomów energetycznych w przypadku iniekcji dziury (a) i elektronu (b)

Nośnik ładunku może zostać wstrzyknięty z elektrody metalicznej do materiału organicznego w wyniku różnych mechanizmów, które zostaną pokrótce, poniżej omówione.

### Iniekcja termiczna

Iniekcja termiczna nośnika ładunku z elektrody do materiału organicznego zachodzi, gdy wysokość odpowiedniej bariery potencjału ( $\phi_0$ ) może zostać pokonana jedynie dzięki energii termicznej nośnika wskutek pochłaniania fononów [28,30,62]. Gęstość prądu termoemisji elektronów z metalu do próżni opisuje wzór Richardсона:

$$j = A_R T^2 \exp\left(-\frac{\phi_{wf}}{k_B T}\right), \quad (3.1.23)$$

gdzie  $A_R = \frac{4\pi m k_B^2 e}{h^3} = 120 \left[ \frac{A}{cm^2 K^2} \right]$  jest stałą Richardсона. W powyższym wzorze  $\phi_{wf}$  oznacza pracę wyjścia nośnika ładunku z metalu do próżni. W przypadku iniekcji nośnika ładunku do materiału molekularnego stosuje się wzór:

$$j = A_R^* T^2 \exp(-\phi_0/k_B T), \quad (3.1.24)$$

w którym  $A_R^*$  oznacza efektywną wartość stałej Richardсона i jest mniejsza od jej maksymalnej wartości ( $A_R$ ) z dwóch powodów. Po pierwsze, wąskie pasmo transportowe ( $E_C$ ,  $E_V$ ), może powodować powrót (rekombinację) nośnika ładunku do elektrody. Po drugie prąd termoemisji maleje na skutek odbicia fali elektronowej na granicy metal - materiał organiczny.

### Iniekcja optyczna (fotonowa)

Bariera potencjału dla iniekcji nośnika ładunku może również zostać pokonana na skutek absorpcji fotonu przez elektron w metalu, przy czym energia absorbowanego fotonu musi być dostatecznie duża,  $h\nu > \phi_0$ . Wzór na prąd fotoiniekcyjny, bez uwzględnienia zjawisk rozpraszania oraz relaksacji, według teorii Fowlera, ma postać [63]:

$$j = C I_0 (h\nu - \phi_0)^2 \quad \text{dla } h\nu > \phi_0, \quad (3.1.25)$$

gdzie  $C$  jest pewną stałą,  $I_0$  i  $h\nu$  oznaczają odpowiednio natężenie światła padającego na próbkę i energię fotonu. Powyższy wzór obowiązuje tylko w sytuacji, gdy fotoiniekcja nośnika ładunku zachodzi z metalu do półprzewodnika o szerokim paśmie energii (powyżej 0,5 eV). Większość półprzewodników nieorganicznych spełnia te wymagania. W przypadku materiałów organicznych (takich jak antracen) wzór Fowlera nie jest zwykle

spełniony, a przy oświetlaniu złącza metal/materiał organiczny dominuje mechanizm iniekcji ekscytonowej.

### Iniekcja ekscytonowa

W procesie iniekcji ekscytonowej ekscytony wygenerowane w wyniku absorpcji fotonów w objętości próbki, zwykle docierają ruchem dyfuzyjnym do granicy elektroda-materiał organiczny. Elektrony, powstałe w wyniku dysocjacji ekscytonów na granicy faz, tunelują następnie do nieobsadzonego stanu energetycznego w metalu, wstrzykując dziurę do materiału organicznego (rysunek 3.1.4). Zasadniczo ekscytony mogą poruszać się we wszystkich kierunkach, jednak największy wkład do fotoprądu, pochodzi od tych, które poruszają się w kierunku elektrody. Właśnie dlatego proces ten może być opisany jednowymiarowym równaniem dyfuzji. Rozwiązanie równania dyfuzji dla ekscytonów wstrzykujących dziury do materiału organicznego, w warunkach stacjonarnych ma postać [30, 36]:

$$j_+ = e\Phi_0\xi\varphi_+(1 + L_a/L_D)^{-1}(1 + V_D/V)^{-1} \quad (3.1.26)$$

gdzie:

$\Phi_0$  jest natężeniem strumienia fotonów na kontakcie;

$\xi$  jest prawdopodobieństwem wytworzenia dziury;

$\varphi_+$  jest prawdopodobieństwem tego, iż wytworzone dziury wniosą wkład do fotoprądu.

Pozostałe symbole oznaczają:

$L_a$  – głębokość penetracji światła wzbudzającego;

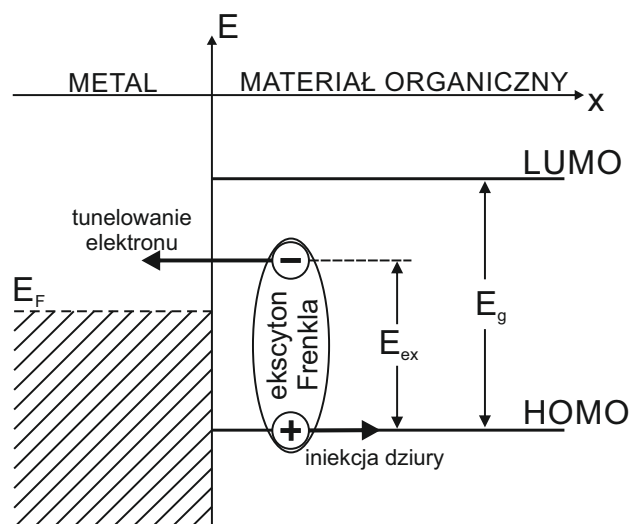
$L_D$  – długość drogi dyfuzji ekscytonów;

$V_D$  – szybkość dyfuzji ekscytonów;

$V$  – szybkość wygaszania ekscytonów na granicy metal/materiał organiczny.

W powyższym wzorze czynnik  $(1 + L_a/L_D)^{-1}$  opisuje ułamek ekscytonów docierających dyfuzyjnie do powierzchni elektrody, natomiast czynnik  $(1 + V_D/V)^{-1}$  oznacza ułamek ekscytonów (z tych, które dotarły) wygaszanych na tej powierzchni.

Głębokość wnikania światła do warstwy wynosi  $L_a = \alpha^{-1}$ . Jeżeli iloczyn współczynnika absorpcji i długości drogi dyfuzji ekscytonu jest mniejszy od jedności, to wielkość prądu iniekcyjnego jest proporcjonalna do współczynnika absorpcji światła w materiale organicznym. Oznacza to, że krzywa spektralna fotoprądu odtwarza widmo absorpcji badanego materiału (tzw. zależność symbatyczna).



Rysunek 3.1.4. Diagram poziomów energii w przypadku elektrody metalicznej w kontakcie z materiałem organicznym oraz ilustracja mechanizmu ekscytonowej iniekcji dziury do materiału molekularnego

### Iniekcja tunelowa

W bardzo silnych polach elektrycznych iniekcja nośników ładunku z elektrody metalicznej do warstwy materiału organicznego może zachodzić w wyniku tunelowania nośnika ładunku. Proces ten przebiega za sprawą zawężenia bariery potencjału przy elektrodzie próbki pod działaniem zewnętrznego pola elektrycznego. Jeżeli dla uproszczenia zaniedbać siły zwierciadlane, tzn. przyjąć, że bariera potencjału w materiale organicznym ma kształt bariery trójkątnej, wartość prądu iniekcyjnego (prądu tunelowego) opisuje zależność Fowlera-Nordheima:

$$j = B_{\text{FN}} F^2 \exp\left(-\frac{b}{F}\right), \quad (3.1.27)$$

gdzie  $B_{\text{FN}}$  i  $b$  są pewnymi stałymi współczynnikami. Prawdopodobieństwo procesu tunelowania zależy zarówno od liczebności elektronów biorących udział w iniekcji, jak również od wysokości i szerokości bariery potencjału (co opisuje parametr  $b$ ). Populacja elektronów biorących udział w procesie tunelowania jest największa na poziomie Fermiego w metalu (powyżej tego poziomu wykładniczo maleje), wysokość bariery maleje natomiast dla elektronów powyżej poziomu Fermiego. Istnieje zatem związek pomiędzy tymi dwoma czynnikami, wpływającymi na wydajność procesu tunelowania [28].



### 3.1.2.2. Prądy elektryczne ograniczone iniekcją elektrodową

#### Zjawisko Schottky'ego

Bariera potencjału, pomiędzy metalem i materiałem organicznym, utrudnia wstrzykiwanie nośników ładunku z elektrody metalicznej. Zjawisko, które powoduje obniżenie wysokości bariery potencjału w wyniku przyłożenia pola elektrycznego i w obecności sił zwierciadlanych nazywane jest zjawiskiem Schottky'ego. W celu wprowadzenia pojęcia sił zwierciadlanych należy rozpatrywać elektron znajdujący się w pobliżu granicy materiał molekularny - metalowa elektroda. Obecność elektronu sprawia, że na powierzchni elektrody indukuje się ładunek dodatni. Zagadnienie to równoważne jest sytuacji, w której występuje rozpatrywany elektron i równy mu ładunek punktowy przeciwnego znaku, stanowiący jego lustrzane odbicie. Siły przyciągania pomiędzy nimi równoważne są siłom oddziaływania elektronu i dodatniego ładunku punktowego, umieszczonego „wewnątrz” metalu w tej samej odległości co elektron. Siły zwierciadlane utrudniają ucieczkę nośnika ładunku z elektrody, ze względu na elektrostatyczne oddziaływanie kulombowskie, występujące pomiędzy nośnikiem a elektrodą. W związku z powyższym, wysokość bariery potencjału mierzona od poziomu Fermiego metalu opisana jest wzorem:

$$\phi(x) = \phi_0 - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x} - eFx. \quad (3.1.28)$$

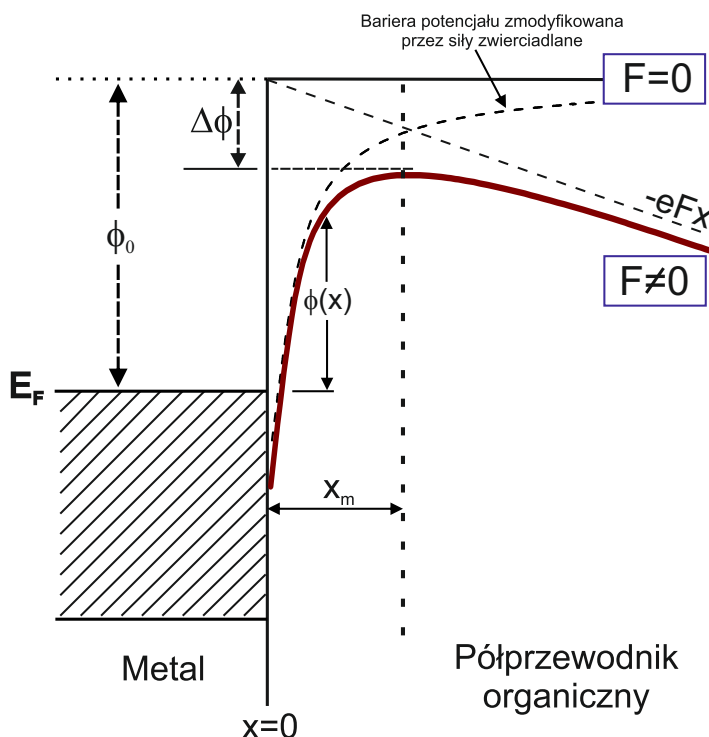
Drugi składnik w wyrażeniu (3.1.28) określa energię potencjalną dla siły zwierciadlanej,  $F_C = e^2/4\pi\epsilon_0(2x)^2$ , działającej pomiędzy rozpatrywanymi ładunkami. Energia ta odpowiada energii potencjalnej elektronu umieszczonego w odległości  $x$  od elektrody. Obecność sił zwierciadlanych powoduje przyciąganie nośników ładunku z powrotem do metalu, podczas gdy siła „napędowa” wywołana zewnętrznym polem elektrycznym przeciwstawia się rekombinacji elektrodowej. Istnieje zatem punkt w którym siła wypadkowa działająca na elektron wynosi zero, a całkowita energia potencjalna osiąga maksimum. Rozwiązując równanie  $\frac{d\phi(x)}{dx} = 0$  otrzymuje się wyrażenie określające odległość od powierzchni granicznej, która odpowiada maksymalnej wysokości bariery potencjału dla elektronu:

$$x_m = \left( \frac{e}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r F} \right)^{1/2}. \quad (3.1.29)$$

Całkowite obniżenie wysokości bariery potencjału spowodowane przyłożeniem zewnętrznego pola elektrycznego wynosi:

$$\Delta\phi = \beta_{\text{Sch}} F^{1/2}, \quad (3.1.30)$$

gdzie  $\beta_{\text{Sch}} = \left( \frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right)^{1/2}$  oznacza współczynnik Schottky'ego [28].



Rysunek 3.1.5. Diagram poziomów energetycznych przedstawiający obniżenie bariery potencjału w wyniku przyłożenia pola elektrycznego i w obecności sił zwierciadlanych

### Iniekcja nośników ładunku do półprzewodnika organicznego

Iniekcja nośnika ładunku do wąskopasmowego półprzewodnika organicznego odbywa się zasadniczo w trzech etapach. W pierwszym etapie następuje termiczne wzbudzenie elektronu w metalu, po czym nośnik w wyniku tunelowania przedostaje się do półprzewodnika organicznego. W etapie trzecim nośnik ładunku ulega termalizacji tworząc tzw. prąd źródłowy  $j_s(x)$ . W wyniku iniekcji powstaje prąd elektryczny, którego gęstość można wyznaczyć za pomocą wzoru [61, 62, 64]:

$$j = n_f(x) e\mu \left( F - \frac{e}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 x^2} \right) - \mu k_B T \frac{dn_f(x)}{dx} + j_s(x). \quad (3.1.31)$$

W powyższym wzorze: pierwszy człon jest prądem dryfu, drugi człon opisuje dyfuzję nośników ładunku,  $j_s(x)$  jest gęstością prądu źródłowego pochodzącego od elektrody,

$n_f(x)$  określa gęstość swobodnych nośników ładunku, zaś  $\mu$  jest ich ruchliwością. Na podstawie równania (3.1.31) można uzyskać wyrażenie określające prąd iniekcyjny w obecności sił zwierciadlanych, pozostający w zgodzie z jednowymiarowym modelem Onsagera:

$$j \approx \frac{\int_0^d j_s(x) \exp(-\gamma x - \beta/x) dx}{\int_0^d \exp(-\gamma x - \beta/x) dx}. \quad (3.1.32)$$

W wyrażeniu tym

$$\beta = \frac{e^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T}, \quad \gamma = \frac{eF}{k_B T}. \quad (3.1.33)$$

W opisie procesu iniekcji elektrodowej istotna jest znajomość gęstości prądu źródłowego. Mając na uwadze równanie ciągłości prądów w pobliżu elektrody, poszukiwaną wartość  $j_s(x)$  można wyznaczyć z zależności:

$$\frac{dj_i(x)}{dx} = \frac{dj_r(x)}{dx} + \frac{dj_s(x)}{dx}, \quad (3.1.34)$$

gdzie  $j_i(x)$  jest gęstością prądu iniekcyjnego, natomiast  $j_r(x)$  oznacza gęstość prądu rekombinacyjnego opisującego rekombinację nośnika z elektrodą. Zwykle zakłada się, iż prądy iniekcyjny i rekombinacyjny związane są z procesami tunelowania [62, 64, 65]. Zgodnie z tym założeniem oraz po uwzględnieniu procesów iniekcji, rekombinacji i termalizacji nośników ładunku, wzór 3.1.34 przybiera postać:

$$j_0 \alpha_i \exp(-\alpha_i x) = N(x) e \eta_r \exp(-\alpha_r x) + N(x) e \nu. \quad (3.1.35)$$

W powyższym wzorze  $j_0$  oznacza gęstość prądu iniekcyjnego na elektrodzie (gdy  $x = 0$ ),  $\alpha_i$  oraz  $\alpha_r$  są współczynnikami tunelowania, odpowiednio, dla iniekcji i rekombinacji nośników ładunku danego znaku,  $N(x)$  jest koncentracją nośników ładunku w pobliżu elektrody, które nie są w równowadze termicznej z materiałem organicznym,  $\eta_r$  jest prawdopodobieństwem elektrodowej rekombinacji nośników ładunku na jednostkę czasu, natomiast  $\nu$  oznacza prawdopodobieństwo na jednostkę czasu tego, że nośnik ładunku rozpocznie ruch dyfuzyjny w paśmie HOMO lub LUMO. Zgodnie ze wzorami (3.1.34) i (3.1.35), wyrażenie na prąd źródłowy pochodzący z elektrodowej iniekcji nośników ładunku można zapisać w postaci:

$$j_s(x) = \int_x^d N(x) e \nu dx = j_0 \alpha_i \int_x^\infty \frac{\exp(-\alpha_i x)}{1 + \frac{\eta_r}{\nu} \exp(-\alpha_r x)} dx. \quad (3.1.36)$$

W przypadku większych odległości od elektrody, człon rekombinacyjny w powyższym

wzorze można zaniedbać i wzór określający prąd źródłowy przybiera następującą formę:

$$j_s(x) \cong j_0 \alpha_i \exp(-\alpha_i x). \quad (3.1.37)$$

Ostatecznie, przyjmując gęstość prądu źródłowego opisaną powyżej na podstawie wzoru (3.1.32), otrzymuje się wyrażenie na prąd ograniczony iniekcją elektrodową:

$$j \cong j_0 \left( \frac{\gamma}{\gamma + \alpha_i} \right)^{1/2} \frac{K_1 \{2[\beta(\alpha_i + \gamma)]\}^{1/2}}{K_1 [2(\beta\gamma)]^{1/2}}, \quad (3.1.38)$$

w którym  $K_1$  jest zmodyfikowaną funkcją Bessela pierwszego rzędu. Przy małych polach elektrycznych gęstość prądu płynącego przez izolator jest wprost proporcjonalna do ich natężeń ( $j \sim F$ ), natomiast dla pól wyższych (tj. powyżej  $10^4 - 10^5 \text{ V/cm}$ ), zależność prądowo-napięciowa jest typu Schottky'ego:

$$j \sim j_0 \exp[2(\beta\gamma)^{1/2}] \sim j_0 \exp(a_{\text{Sch}} F^{1/2}), \quad (3.1.39)$$

gdzie:

$$a_{\text{Sch}} = \frac{\beta_{\text{Sch}}}{k_B T} = (2k_B T)^{-1} \left[ \left( \frac{e^3}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \right) \right]^{1/2} \quad (3.1.40)$$

oznacza współczynnik Schottky'ego wyrażony w  $(\text{cm/V})^{1/2}$ . W przypadku jednowymiarowego modelu Onsagera, wyrażenie na prąd iniekcyjny można zapisać w postaci:

$$j_{\text{Ons}} = A_{\text{Ons}} F^{3/4} \exp(a_{\text{Sch}} F^{1/2}), \quad (3.1.41)$$

przy czym przedeksponencjalny współczynnik  $A_{\text{Ons}}$  jest pewnym stałym współczynnikiem, wziętym z oryginalnej wersji teorii Onsagera i słabo zależnym od zewnętrznego pola elektrycznego - gdy powierzchniowa rekombinacja bimolekularna nośników ładunku z elektrodą w nieuporządkowanych materiałach organicznych przebiega zgodnie z mechanizmem Langevina [66].

W zależności od rodzaju iniekcji, wyrażenie na gęstość prądu  $j_0$  może być postaci (3.1.24) - iniekcja termiczna, (3.1.25) - iniekcja fotonowa, (3.1.26) - iniekcja ekscytonowa lub (3.1.27) - iniekcja tunelowa [62-64, 67].

### 3.1.3. Prądy fotowzmacnione

Zastosowanie kontaktów omowych w układach molekularnych (poziom Fermiego metalu jest wówczas równy bądź bliski poziomowi HOMO lub LUMO materiału organicznego) powoduje, że obserwowany prąd elektryczny nie jest ani ograniczony in-

iekcją elektrodową, ani nie jest wynikiem dysocjacji ekscytonów w objętości próbki. Iniekcja nośników ładunku do półprzewodnika organicznego w takich warunkach może być na tyle wydajna, iż spowoduje pojawienie się ładunku przestrzennego wewnątrz próbki. Istnienie ładunku przestrzennego powoduje zanik zewnętrznego pola elektrycznego w pobliżu elektrody wstrzykującej nośniki ładunku, co w konsekwencji prowadzi do konieczności sformułowania odpowiednich warunków brzegowych dla prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym (SCLC – space charge limited current). Zakłada się, iż koncentracja nośników ładunku na tej elektrodzie - w warunkach prądów SCL jest nieskończenie duża,  $n(x=0) \rightarrow \infty$ , natomiast pole elektryczne jest bliskie zeru,  $F(x=0) \rightarrow 0$ . Zależność opisująca prąd ograniczony ładunkiem przestrzennym, która uwzględnia powyższe warunki brzegowe, nosi nazwę prawa Childa (lub Motta-Gurneya) i ma postać:

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3}, \quad (3.1.42)$$

gdzie  $U$  oznacza napięcie przyłożone do próbki,  $d$  jest grubością próbki, natomiast  $\mu$  jest ruchliwością nośników ładunku.

Przepływowi nośnika ładunku w warunkach prądu SCL zwykle towarzyszą procesy pułapkowania i uwalniania nośników ładunku. Procesy pułapkowania pojawiają się podczas ruchów termicznych nośników ładunku, podczas gdy uwalnianie nośników może przebiegać na drodze procesów termicznych i optycznych. Uwalnianie optyczne spułapkowanych nośników ładunku pod wpływem padającego promieniowania na próbkę może nastąpić w wyniku oddziaływania spułapkowanego nośnika ładunku z fotonem:

$$h\nu + q_t \rightarrow q_f + \text{fony}$$

lub ekscytonem:

$$\text{ekscyton} + q_t \rightarrow q_f + \text{fony},$$

gdzie  $q_f$  i  $q_t$  oznaczają odpowiednio swobodny i spułapkowany nośnik ładunku. Fotonprądy, które są wynikiem optycznego uwalniania spułapkowanych nośników ładunku, uwięzionych w objętości próbki, nazywamy prądami fotowzmoconionymi [67, 68].

## 3.2. Mechanizmy wygaszania fotoluminescencji

Zewnętrzne pole elektryczne jest czynnikiem silnie wpływającym na zmiany fotoluminescencji obserwowanej w organicznym ciele stałym. W ogólności, elektromodu-

lowana fotoluminescencja (EML) może być wywołana poprzez:

- (a) efekt Starka,
- (b) wpływ pola elektrycznego na międzymolekularny transfer energii wzbudzenia elektronowego,
- (c) oddziaływanie ekscyton - nośnik ładunku,
- (d) dysocjację ekscytonu na parę nośników ładunku,
- (e) modyfikację wewnątrz-molekularnych, bezpromienistych przejść elektronowych.

### **Efekt Starka**

Oddziaływanie trwałych i indukowanych dipoli molekularnych z zewnętrznym polem elektrycznym powoduje przesunięcie na skali energii pasm emisji (tzw. przesunięcie Starka). Sygnał EML uwarunkowany efektem Starka, mierzony przy konkretnej długości fali światła powinien być liniową kombinacją zerowej, pierwszej i drugiej pochodnej energii widma emisji [69] oraz - zgodnie z rozważaniami teoretycznymi [70] - powinien dać się opisać funkcją kwadratową, względem natężenia pola elektrycznego [71]. Dodatkowo, widmo EML ma wówczas charakter różniczkowy [72]. Badania elektroabsorpcji (EA) wskazują jednak, że wkład zerowej pochodnej energii do sygnału EA jest zazwyczaj w układach molekularnych niewielki, co ujawnia niewielki wpływ pola elektrycznego na siłę oscylatora, odpowiedzialną za intensywność przejść promienistych. Z kolei przesuwanie pasm emisji uwarunkowane efektem Starka nie powinno być widoczne w pomiarach EML dla emisji globalnej (pochodzącej z całego zakresu spektralnego).

### **Wpływ pola elektrycznego na międzymolekularny transfer energii wzbudzenia elektronowego**

Zewnętrzne pole elektryczne w znaczący sposób może wpływać na transfer energii wzbudzenia elektronowego w układach charakteryzujących się dużym trwałym momentem dipolowym, poprzez zmianę odstępów energetycznych między odpowiednimi energetycznymi poziomami molekuł, na skutek efektu Starka. W wyniku niedopasowania energii, możliwość transferu energii pomiędzy molekułami jest zmniejszona a nawet całkowicie wyeliminowana. Należy tu zauważyć, że zmiana szybkości bezpromienistego transferu energii wpływa na czas życia stanów wzbudzonych, a więc na natężenie luminescencji. Efekt ten został zaobserwowany w monokryształach DMBP (4,4'-dimetylobenzofenon) w niskiej temperaturze [73], gdzie zewnętrzne pole elektryczne zmniejszając szybkość transferu energii wzbudzenia do stanów pułapkowych powodowało wzrost natężenia fotoluminescencji.



## Oddziaływanie ekscyton - nośnik ładunku

Elektromodulacja fotoluminescencji, która jest wynikiem oddziaływania ekscytonów ze spułapkowanymi (lub swobodnymi) nośnikami ładunku wymaga wydajnego wprowadzania ładunku do materiału organicznego. Można to osiągnąć poprzez wstrzykiwanie nośników ładunku przez kontakt omowy na granicy metal-organiczne ciało stałe. W przypadku materiałów organicznych, z taką sytuacją mamy do czynienia wtedy, gdy elektrody wykonane są ze złota lub np. z tlenku indowo-cynowego (ITO). W warstwach antracenu, w których zastosowano złote elektrody [74, 75], elektromodulacja fotoluminescencji jest spowodowana wygaszaniem ekscytonów singletowych na spułapkowanych nośnikach ładunku, w tym przypadku dziurach. Podobnie, w układach z innymi elektrodami dobrze wstrzykującymi nośniki ładunku, tj. wykonanymi z ITO, w celu poprawnej interpretacji otrzymanych danych doświadczalnych należy wziąć pod uwagę termicznie aktywowaną iniekcję nośników ładunku [76, 77]. Z kolei w układach, w których zastosowano elektrody aluminiowe, które słabo wstrzykują nośniki ładunku, wygaszanie fotoluminescencji przypisuje się zwykle elektrycznopolowej dysocjacji ekscytonów [77].

## Dysocjacja ekscytonu na parę nośników ładunku

Zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 3.1.1, w organicznych ciałach stałych absorpcja fotonów powoduje powstawanie „gorących” ekscytonów  $S^*$ , których dysocjacja zachodzi przy udziale stanów pośrednich par  $e-h$ . Szczególnie pod wpływem promieniowania UV, pary te mogą powstawać w wyniku autojonizacji stanów  $S^*$ , tj. w wyniku wydajnego oddziaływania ekscytonów  $S^*$  ze swobodnymi nośnikami ładunku z pasma przewodnictwa. Zgodnie z powszechnie przyjętą teorią Onsagera, proces termalizacji (prawdopodobieństwo  $\eta_0$ ) gorących nośników ładunku wyrzuconych z molekuly jest zasadniczo niezależny od zewnętrznego pola elektrycznego, ze względu na nadmiar energii nośników ładunku zaangażowanych w tym procesie. Niemniej, tworzenie się par  $e-h$  może również nastąpić w wyniku bezpośredniego przejścia  $S_1 \rightarrow CT$ , po ówczesnej konwersji wewnętrznej ( $S^* \rightarrow S_1$ ). Zgodnie z podejściem Noolandi’ego-Honga [44] mechanizm ten obowiązuje w materiałach, w których wydajność fotogeneracji nośników ładunku nie zależy od długości fali światła wzbudzającego, jak to ma miejsce w niektórych formach ftalocyjanin. Ponadto, wydajność tworzenia się par  $e-h$  w takim przypadku zależy od zewnętrznego pola elektrycznego, ponieważ proces ten obejmuje termicznie aktywowany skok lub tunelowanie elektronu. Kinetykę przejścia  $S_1 \rightarrow CT$ , oprócz prostego opisu za pomocą funkcji wykładniczej [44, 78], można analizować stosując model Marcusa, dla fotoindukowanego transferu elektronu



(PIET) [79]. Wzmocnienie procesu PIET zewnętrznym polem elektrycznym wynika z efektu Starka, gdyż różnica swobodnej energii Gibbsa procesu separacji ładunku, zgodnie z modelem Marcusa, zależy od pola elektrycznego. Zależność sygnału EML od natężenia pola elektrycznego powinna dać się opisać funkcją kwadratową [70–72]. W tym miejscu należy zauważyć, iż sygnał EML pochodzący od fotoindukowanego transferu elektronu może być czasami całkowicie przytłumiony procesem dysocjacji par  $e-h$ . Proces ten obserwowano w matrycy polimerowej, w układach donor elektronu-akceptor elektronu ( $D-A$ ), w których ze względu na przeważającą koncentrację donora lub akceptora występuje większa ruchliwość jednego z nośników ładunku. W układach dobrze przewodzących zamiast wzmocnienia obserwuje się wygaszanie fluorescencji ekscypleksowej (2–3)%, co pozostaje w dobrej zgodzie z pomiarami fotoprądu. Tego typu efekt został opisany w kilku układach donorowo-akceptorowych, w których domieszkowano polimetakrylan metylowy (PMMA) [79]. Należy podkreślić, że kwestia zastosowania modelu Onsagera do interpretacji danych elektromodulowanej fotoluminescencji może być rozwiązana przy użyciu techniki czasowo-rozdzielczych pomiarów EML, w których mierzy się zależności czasowe natężenia fotoluminescencji w polu i bez pola elektrycznego. Tego typu eksperymenty przeprowadzono na ftalocyjaninach [80] czy też pochodnych perylenu [81]. Na podstawie pomiarów wykazano spadek populacji stanów wzbudzonych (amplitude-type quenching), co jest zgodne z podejściem Onsagera, ponieważ teoria ta przewiduje spadek początkowej amplitudy mierzonej luminescencji wraz ze wzrostem pola elektrycznego. Dodatkowo odnotowano skrócenie czasu życia stanów emisyjnych (rate-type quenching), co pokazuje, iż proces tworzenia się par  $e-h$  może być uzależniony od zewnętrznego pola elektrycznego. Autorzy w pracy [82], wykorzystując czasowo rozdzielcze techniki do pomiaru elektrycznopolowego wygaszania fluorescencji wykazali, iż kanał dysocjacji par  $e-h$  w układzie PMMA zawierającym 0.5%  $Alq_3$  jest całkowicie nieczuły na pole elektryczne. Niewielkie ( $< 0,8\%$ ) elektrycznopolowe wygaszenie fluorescencji powiązано z wpływem zewnętrznego pola elektrycznego na procesy wewnątrzcząsteczkowe i wzrostem stałej zaniku bezpromienistego stanów emisyjnych, co jest zgodne z faktem, iż PMMA słabo przewodzi prąd elektryczny. W pracy [83], w warstwie pochodnej polifenylenu (S3-PPV), na podstawie analizy widm elektroabsorpcji i elektromodulowanej fotoluminescencji uwarunkowanej efektem Starka, wyznaczono różnicę polaryzowalności pomiędzy stanem emisyjnym i stanem podstawowym. W przypadku dużej energii fotonu (większej od energii przerwy wzbronionej układu) zaobserwowano wygaszanie fotoluminescencji, podczas gdy wzmocnienie emisji miało miejsce dla fotonów o energii mniejszej od energii przerwy wzbronionej. W obu przypadkach efekt był kilkuprocentowy w polu



elektrycznym o natężeniu  $0.8 \text{ MV/cm}$ . Wygaszenie fotoluminescencji było spowodowane zmniejszeniem populacji stanów emisyjnych ze względu na ich dysocjację, podczas gdy wzmocnienie fotoluminescencji było tłumaczone zwiększeniem czasu życia stanów emisyjnych ze względu na redukcję szybkości konwersji wewnętrznej. W innym układzie donorowo-akceptorowym (warstwa PMMA domieszkowana N-etylokarbazolem (ECZ) i tereftalanem dimetylu (DMTP)) [84] zaobserwowano elektrycznopolowe wygaszanie fluorescencji, mierzonej podobnie jak w poprzednich przykładach, metodami czasowo-rozdzielczymi. W pracy tej, indukowane przez pole elektryczne wzmocnienie procesu transferu elektronu (PIET) z cząsteczki donora (wzbudzony stan ECZ) do cząsteczki akceptora (DMTP) wpływa bezpośrednio na wygaszanie fluorescencji cząsteczki ECZ, poprzez zmniejszanie czasu życia stanów emisyjnych. Zarówno szybkość transferu elektronu, jak również połowo indukowana wartość wzmocnienia, stają się większe wraz ze wzrostem koncentracji cząsteczek akceptora (DMTP). Autorzy do opisu danych doświadczalnych skorzystali z teorii Tachiyi [48] i na podstawie symulacji zasugerowali, że formowanie się stanu ekscypleksowego zachodzi w wyniku międzycząsteczkowego transferu elektronu z cząsteczki donora do cząsteczki akceptora, z uwzględnieniem par jonowych elektron-dziura. Obecność kanału dysocjacyjnego może skutkować obserwowanym wygaszaniem fotoluminescencji, które w przytoczonej pracy wynosi zaledwie ułamki procenta w polu elektrycznym o wartości  $0.75 \text{ MV/cm}$ . Wpływ pola elektrycznego na luminescencję w innych układach może być również bardziej znaczący. W pracy [85] odnotowano 10% zmniejszenie intensywności świecenia w układzie PVA (poli (alkohol winylowy)) domieszkowanego nanocząstkami tellurku kadmu, w polu elektrycznym o wartości  $0.5 \text{ MV/cm}$ . Zmiana ta jest spowodowana zmniejszeniem populacji i czasu życia stanów emisyjnych, które efektywniej dysocjują na nośniki ładunku. Wyniki pokazują, iż stan ekscytonowy nanocząstek CdTe ma w znacznym stopniu charakter stanu CT i szybkość procesów dysocjacji zwiększana jest zewnętrznym polem elektrycznym.

Podsumowując, należy stwierdzić, że w materiałach organicznych charakteryzujących się dobrymi własnościami fotoprzewodzącymi, kanał dysocjacji par  $e-h$  odgrywa ważną rolę i zwykle dominuje w procesach wygaszania fotoluminescencji.

### **Modyfikacja wewnątrzcząsteczkowych, bezpromienistych przejść elektronowych**

Przesunięcie Starka poziomów energetycznych powoduje zmianę czasów życia stanów emisyjnych w organicznym ciele stałym, wpływając tym samym na wydajność fotoluminescencji. Dzieje się tak w wyniku elektrycznopolowej modulacji procesów bezpromienistego zaniku stanów wzbudzenia elektronowego. Zmianie ulegają wówczas stałe

szybkości procesów konwersji wewnętrznej (IC) i międzysystemowej (ISC), jak również procesy transferu elektronu z cząsteczki donora do cząsteczki akceptora. Pomimo iż w pracy [86] pokazano istotną zmianę natężenia fotoluminescencji w materiałach halogenków alkalicznych wywołaną efektem Starka (ze względu na wysoką polaryzowalność centrów F), zmiana ta wydaje się być znacznie słabsza w związkach organicznych. W pracy [87] zaobserwowano słabe (znacznie mniejsze niż 1%) wygaszanie fluorescencji tetrafenyloporfiryny (TPP) w matrycy PMMA (0.1, 1.0 i 2%-owe stężenie TPP w PMMA) przypisane elektrycznopolowemu wzmocnieniu konwersji wewnętrznej ze stanu  $S_1$  do stanu podstawowego. Podobnie w przypadku oksychinolinowego kompleksu aluminium ( $Alq_3$ ) w PMMA (stężenie 0.5%  $Alq_3$  w PMMA) [82], elektrycznopolowe wygaszenie fluorescencji (0,8% w polu elektrycznym 0.76 MV/cm) powiązane z wpływem zewnętrznego pola elektrycznego na procesy wewnątrzcząsteczkowe i wzrostem wartości stałej zaniku bezpromienistego stanów emisyjnych. W pracy [88] również odnotowano niewielkie elektrycznopolowe wygaszanie emisji na poziomie ułamków procenta w silnych polach elektrycznych w poli(2-metoksy-5-(2'-etyloheksyloksy)-1,4-fenylenowinylenie) (MEH-PPV) oraz kilku oligomerach, wynikające z przesunięcia Starka ( $20 - 70$ )  $cm^{-1}$  energii poziomu singletowego  $S_1$ , modyfikującego proces relaksacji stanu wzbudzonego. W odniesieniu do procesów transferu elektronu z cząsteczki donora na cząsteczkę akceptora należy wspomnieć o pracy [89]. W artykule tym autorzy zbadali wpływ pola elektrycznego na fluorescencję pirenu w układzie warstwy polimeru PMMA domieszkowanej 1-(1-pirenylo)-3-(m-(N,N-dimetyloamino)fenylo)propanem (Py-m-DMA). W Py-m-DMA cząsteczka pirenu za pomocą alifatycznego łańcucha węglowego (tutaj  $m=3$ ) jest połączona z cząsteczką dimetyloaniliny (DMA), przy czym DMA pełni rolę donora elektronu. Zaobserwowano, że w przypadku małych stężeń (0.01 – 2.0)% Py-m-DMA w matrycy PMMA, fluorescencja monomerowa jest wygaszana, fluorescencja ekscypleksowa jest natomiast lekko wzmacniana zewnętrznym polem elektrycznym. Wygaszanie fluorescencji monomerowej przypisano elektrycznopolowemu wzmocnieniu transferu elektronu z cząsteczki donora do cząsteczki akceptora. Stosunkowo małe wzmocnienie fluorescencji ekscypleksowej sugeruje z kolei, że rekombinacja ładunków pary jonowej  $e - h$  wygenerowanej w układzie Py-m-DMA ( $m=3$ ) na skutek procesu PIET jest słabo wydajna. Warto również zauważyć, że w układzie o większym stężeniu Py-m-DMA w PMMA obserwowano wyłącznie silne wygaszenie fluorescencji ekscypleksowej powiązane z dysocjacją stanów emisyjnych na skutek wydatnie zwiększonego fotoprzewodnictwa.





# Rozdział 4

## Magnetomodulacja oddziaływań nadsubtelnych i subtelnych

### 4.1. Fizyczne podstawy efektów magnetycznych

#### 4.1.1. Własności magnetyczne elektronów i jąder

Orbitalny moment pędu i odpowiadający mu orbitalny moment magnetyczny związany jest ze stanem kwantowym elektronu. Fermiony, bez względu na to czy są uwięzione w atomie, czy są swobodne, charakteryzują się również spinowym momentem pędu, któremu odpowiada spinowy moment magnetyczny. Omówienie wymienionych powyżej wielkości fizycznych jest niezbędne, by móc dyskutować o efektach magnetycznych występujących w organicznym ciele stałym.

#### Orbitalny moment pędu i orbitalny moment magnetyczny

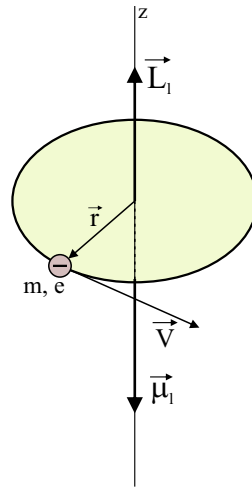
Zgodnie z zasadami mechaniki kwantowej, wartość orbitalnego momentu pędu  $\vec{L}_1$  elektronu jest skwantowana i wynosi:

$$|\vec{L}_1| = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad (4.1.1)$$

gdzie orbitalna liczba kwantowa  $l$  jest liczbą całkowitą,  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ , podczas gdy  $n$  oznacza główną liczbę kwantową.

Zgodnie z modelem Bohra budowy atomu wodoru, elektron o masie  $m_e$  i ładunku  $-e$  porusza się z prędkością  $\vec{v}$  po torze kołowym w odległości  $r$  od jądra (rysunek 4.1.1). Ruch po torze kołowym równoważny jest pętli z prądem elektrycznym. Zgodnie z zasadami elektrodynamiki, kołowy obwód z prądem elektrycznym jest di-

pojem magnetycznym, którego cechuje wektorowa wielkość fizyczna zwana orbitalnym momentem magnetycznym  $\vec{\mu}_1$ .



Rysunek 4.1.1. Orbitalny moment pędu  $\vec{L}_1$  oraz wywołany przez ruch elektronu orbitalny moment magnetyczny  $\vec{\mu}_1$

Orbitalny moment pędu elektronu w atomie związany jest z orbitalnym momentem magnetycznym, a relację tę można przedstawić za pomocą wzoru:

$$\vec{\mu}_1 = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}_1. \quad (4.1.2)$$

Znak minus we wzorze (4.1.2) oznacza, że orbitalny moment magnetyczny ma zwrot przeciwny względem orbitalnego momentu pędu elektronu (rysunek 4.1.1), co również potwierdza doświadczenie Einsteina-de Haasa. Ze wzoru (4.1.2) wynika, że skoro wartość orbitalnego momentu pędu przyjmuje tylko wartości dyskretne, to również wartość orbitalnego momentu magnetycznego jest skwantowana i wynosi:

$$|\vec{\mu}_1| = \frac{e}{2m_e} \hbar \sqrt{l(l+1)} = \mu_B \sqrt{l(l+1)}, \quad (4.1.3)$$

gdzie  $\mu_B$  oznacza magneton Bohra, tj. moment magnetyczny związany z pierwszą orbitą Bohra. Składowa zeta orbitalnego momentu magnetycznego przyjmuje wartość:

$$\mu_{1,z} = -m_l \mu_B, \quad (4.1.4)$$

gdzie  $m_l$  oznacza orbitalną magnetyczną liczbę kwantową, która może przybierać wartości całkowite od  $-l$  do  $l$  co 1.

W zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji  $\vec{B}_{zew}$ , poruszające się po orbi-

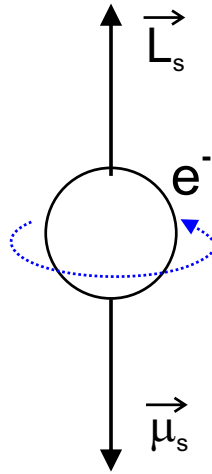
tach elektrony wykonują precesję (tzw. precesja Larmora) wokół kierunku tegoż pola magnetycznego, z częstością kątową równą:

$$\omega_L = \frac{\mu_L B_{zew}}{L_1} = \frac{g_1 \mu_B}{\hbar} B_{zew}, \quad (4.1.5)$$

gdzie parametr  $g_1$  oznacza bezwymiarowy, orbitalny czynnik  $g$  ( $g_1 = 1$ ) [90].

### Spinowy moment pędu i spinowy moment magnetyczny

Atomy jednoelektronowe, które nie mają orbitalnego momentu magnetycznego ( $l = 0$ ), w stanie podstawowym powinny być diamagnetykami. Okazuje się jednak, iż atomy te wykazują cechy charakterystyczne dla paramagnetyków. Jest to spowodowane istnieniem spinu elektronu i związanego z nim momentu magnetycznego (rysunek 4.1.2).



Rysunek 4.1.2. Spinowy moment pędu (spin) i spinowy moment magnetyczny elektronu

Spinowy moment pędu (spin) jest opisany wzorem:

$$|\vec{L}_s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar, \quad (4.1.6)$$

odpowiadający mu moment magnetyczny przybiera natomiast postać:

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m_e} \vec{L}_s = -g_s \mu_B \vec{L}_s. \quad (4.1.7)$$

Wielkość  $g_s$  we wzorze (4.1.7) nosi nazwę spinowego czynnika  $g$  ( $g_s = 2$ ). Wartość spinowego momentu magnetycznego wzdłuż wyróżnionej osi  $z$  wynosi:

$$\mu_{s,z} = -2m_s \mu_B = \pm \mu_B, \quad (4.1.8)$$

gdzie  $m_s = \pm\frac{1}{2}$  oznacza spinową magnetyczną liczbę kwantową dla pojedynczego elektronu.

### Całkowity elektronowy moment pędu atomu wieloelektronowego

W wieloelektronowym atomie lekkim, w wyniku sprzężenia indywidualnych spinowych momentów pędu  $\vec{L}_{s,i}$  elektronów, powstaje całkowity spinowy moment pędu atomu  $\vec{L}_S$ :

$$\vec{L}_S = \vec{L}_{s,1} + \vec{L}_{s,2} + \vec{L}_{s,3} + \dots, \quad (4.1.9)$$

określony dużą liczbą kwantową  $S$ ,  $|\vec{L}_S| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$ . Z kolei w wyniku sprzężenia orbitalnych momentów pędu  $\vec{L}_{l,i}$  poszczególnych elektronów powstaje całkowity orbitalny moment pędu atomu  $\vec{L}_L$ :

$$\vec{L}_L = \vec{L}_{l,1} + \vec{L}_{l,2} + \vec{L}_{l,3} + \dots, \quad (4.1.10)$$

który ma wartość określoną dużą liczbą kwantową  $L$ ,  $|\vec{L}_L| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$ . Po uwzględnieniu dominującego tzw. resztkowego oddziaływania kulombowskiego oraz słabszego (w przypadku atomów o małych wartościach liczby atomowej) oddziaływania spin-orbita, całkowity moment pędu atomu można zapisać w postaci odpowiedniej sumy wektorowej [12]:

$$\vec{L}_J = \vec{L}_L + \vec{L}_S. \quad (4.1.11)$$

Wartość całkowitego elektronowego momentu pędu atomu, zgodnie z warunkami kwantyzacji, wynosi:

$$|\vec{L}_J| = \sqrt{J(J+1)}\hbar. \quad (4.1.12)$$

Duże liczby kwantowe  $S$ ,  $L$ ,  $J$  dotyczą odpowiednich momentów pędu układu elektronów w atomie.

### Całkowity moment magnetyczny

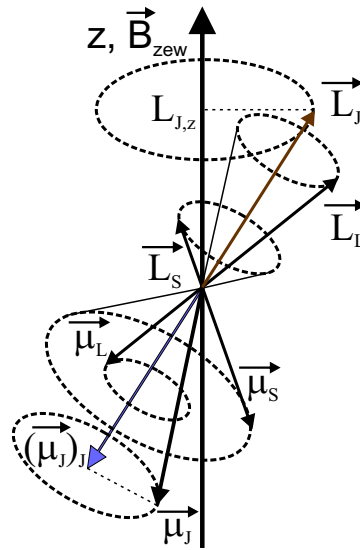
Z całkowitym momentem pędu  $\vec{L}_J$  związany jest całkowity moment magnetyczny  $\vec{\mu}_J$  atomu. Jak widać na rysunku 4.1.3, wektory  $\vec{\mu}_L$  i  $\vec{\mu}_S$  są ustawione antyrównoległe względem wektorów odpowiednio  $\vec{L}_L$  i  $\vec{L}_S$ , lecz z uwagi na różne czynniki  $g$  dla magnetyzmu orbitalnego i spinowego ( $g_l \neq g_s$ ) wektory  $\vec{L}_J$  i  $\vec{\mu}_J$  nie są względem siebie antyrównoległe [12, 90]. Wobec tego, wektor całkowitego momentu magnetycznego

$\vec{\mu}_J$  wykonuje precesję wokół wektora całkowitego momentu pędu  $\vec{L}_J$ . Rzut chwilowego momentu magnetycznego  $\vec{\mu}_J$  na wektor  $\vec{L}_J$  przyjmuje wartość:

$$\left| \overrightarrow{(\mu_J)_J} \right| = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B, \quad (4.1.13)$$

gdzie parametr  $g_J$  jest czynnikiem Landego, wyrażonym w następujący sposób:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (4.1.14)$$



Rysunek 4.1.3. Model wektorowy sprzężenia wektorów  $\vec{L}_S$  i  $\vec{L}_L$  i wynikający z niego całkowity moment pędu  $\vec{L}_J$  oraz sprzężenie wektorów  $\vec{\mu}_S$  i  $\vec{\mu}_L$  i wynikający stąd całkowity moment magnetyczny  $\vec{\mu}_J$ . Magnetyzmowi orbitalnemu i spinowemu odpowiadają różne stosunki magnetomechaniczne, stąd kierunki wektorów  $\vec{L}_J$  i  $\vec{\mu}_J$  są różne

### Spin jądrowy i jądrowy moment magnetyczny

Całkowity moment pędu jądra atomu, zwykle zwany spinem jądrowym ma wartość:

$$\left| \vec{L}_I \right| = \sqrt{I(I+1)} \hbar. \quad (4.1.15)$$

Stwierdzono, że liczba kwantowa  $I$  przyjmuje wartości połówkowe (tj.  $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ ) dla jąder o nieparzystej liczbie masowej. Może mieć wartość całkowitą w przypadku jąder o parzystej liczbie masowej lub może przyjąć wartość równą zero, gdy dodatkowo liczba atomowa jest także liczbą parzystą [12].



Spinowy magnetyczny moment dipolowy jądra związany jest ze spinem jądrowym zależnością [90]:

$$\vec{\mu}_I = \frac{g_I \mu_N}{\hbar} \vec{L}_I, \quad (4.1.16)$$

gdzie  $g_I$  oznacza bezwymiarowy, jądrowy czynnik  $g$ . Magneton jądrowy  $\mu_N$  jest kwantem jądrowego momentu magnetycznego i ma wartość:

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = \frac{\mu_B}{1836}, \quad (4.1.17)$$

gdzie  $m_p$  jest masą protonu.

### Oddziaływanie struktury subtelnej i nadsubtelnej

Oddziaływanie spin-orbita, które decyduje o istnieniu struktury subtelnej (FS, fine structure), prowadzi do powstania dubletowej bądź multipletowej struktury linii widmowych. Jej istnienie jest konsekwencją oddziaływań pomiędzy całkowitym magnetycznym momentem dipolowym elektronu z polem magnetycznym, pochodzącym od dipoli magnetycznych sąsiadujących elektronów, w wyniku czego obserwujemy rozszczepienie na poziomy, których wzajemne odległości są rzędu  $(1 - 1000) \text{ cm}^{-1}$ .

W przypadku wielu atomów występuje dalsze rozszczepienie poziomów energetycznych, zwane strukturą nadsubtelną (HFS, hyperfine structure). W tym przypadku każdy term rozszczepia się na podpoziomy, których wzajemne odległości są rzędu  $10^{-3} - 1 \text{ cm}^{-1}$ . Istnienie tej struktury jest wynikiem oddziaływań pomiędzy spinowymi magnetycznymi momentami dipolowymi jąder i wewnętrznym wytwarzanym przez elektrony polem magnetycznym  $\vec{B}_J$  w miejscu położenia jąder. Pole magnetyczne  $\vec{B}_J$  wpływa na magnetyczny moment dipolowy jądra  $\vec{\mu}_I$  orientując spin jądrowy, w wyniku czego dochodzi do sprzężenia momentów pędu jądra  $\vec{L}_I$  i elektronów  $\vec{L}_J$ . Wypadkowy moment pędu możemy zapisać w postaci odpowiedniej sumy wektorowej:

$$\vec{L}_{\mathcal{F}} = \vec{L}_J + \vec{L}_I, \quad (4.1.18)$$

gdzie  $|\vec{L}_{\mathcal{F}}| = \sqrt{\mathcal{F}(\mathcal{F}+1)\hbar}$ , przy czym  $\mathcal{F}$  jest liczbą kwantową określającą wypadkowy moment pędu.

Wychodząc ze wzoru dotyczącego dodatkowej energii spowodowanej oddziaływaniem nadsubtelnym:

$$E_{\text{HFS}} = -\vec{\mu}_I \circ \vec{B}_J \quad (4.1.19)$$

oraz wykonując odpowiednie przekształcenia otrzymuje się wyrażenie na energię oddziaływania nadsubtelnego:

$$\Delta E_{\text{HFS}} = \frac{1}{2}a[\mathcal{F}(\mathcal{F} + 1) - I(I + 1) - J(J + 1)], \quad (4.1.20)$$

gdzie  $a = \frac{g_I \mu_N B_J}{\sqrt{J(J+1)}}$  oznacza stałą struktury nadsubtelnej.

Rozszczepienie nadsubtelne (HFC, hyperfine coupling) jest mniejsze około trzy rzędy wielkości od rozszczepienia spin-orbita (magneton jądrowy jest mniejszy od magnetonu Bohra tyle razy ile wynosi stosunek  $\frac{m_p}{m_e}$  - patrz wzór (4.1.17)) [12, 90, 91]. Fakt ten ma istotne znaczenie przy interpretacji efektów magnetycznych występujących w układach organicznych. Warto zwrócić uwagę na specyficzne cechy oddziaływań nadsubtelnych w cząsteczkach organicznych. Okazuje się bowiem, że w takich układach zwykle dominują nie oddziaływania dipolowe (oddziaływania elektrostatyczne dipoli magnetycznych poprzez przestrzeń, opisywane powyżej) ale oddziaływania kontaktowe typu Fermiego, w których elektrony sprzęgają się z jądrami za pośrednictwem wiązań chemicznych [92].

## Efekt Zeemana

Powyżej rozpatrywano wpływ wewnętrznych pól magnetycznych na strukturę atomu. W zewnętrznym polu magnetycznym obserwujemy rozszczepienie elektronowych poziomów energetycznych (rozszczenie Zeemana). Jest to związane z różnymi, skwantowanymi orientacjami całkowitego magnetycznego momentu dipolowego względem kierunku zewnętrznego pola magnetycznego. Każde z tych ustawień charakteryzuje się innym poziomem energii, co prezentuje poniższy wzór:

$$\Delta E = -\vec{\mu}_J \circ \vec{B}_{\text{zew}}. \quad (4.1.21)$$

Odstęp energetyczny pomiędzy sąsiednimi podpoziomami, nazywany energią Zeemana, możemy wyrazić za pomocą wzoru:

$$\Delta E_Z = g_J \mu_B B_{\text{zew}}. \quad (4.1.22)$$

## Rozszczepienie zeropolowe

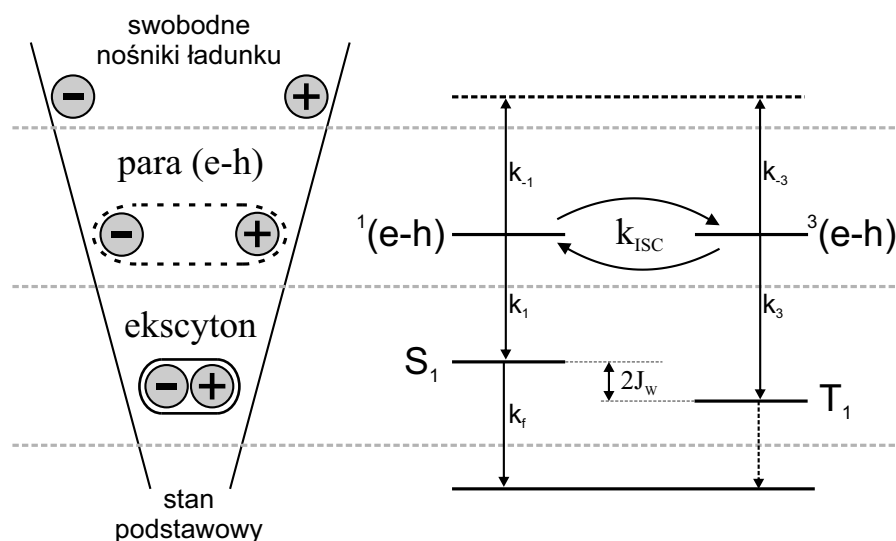
Przy braku zewnętrznego pola magnetycznego, w odróżnieniu od atomów w cząsteczce o niezbyt wysokiej symetrii, trzy podpoziomy stanu trypletowego nie są do końca zdegenerowane. Odstęp energetyczny pomiędzy tymi podpoziomami jest niewielki -

rzędu  $10 \mu\text{eV}$  - i nosi nazwę rozszczepienia zeropolowego (ZFS, zero-field splitting). Rozszczepienie to jest spowodowane wzajemnymi oddziaływaniami pomiędzy momentami magnetycznymi elektronów biorących udział w tworzeniu stanu trypletowego [3, 93].

## 4.2. Magnetomodulacja struktury nadsubtelnej

### 4.2.1. Mechanizm konwersji par elektron - dziura

Magnetomodulacja struktury nadsubtelnej (HFM, hyperfine modulation) jest ściśle związana z konwersją par elektron - dziura między stanami singletowymi i trypletowymi,  $^1(e-h) \rightleftharpoons ^3(e-h)$ . W przypadku ekscytonów Frenkla lub par  $e-h$ , które charakteryzują się krótkim promieniem, energia rozszczepienia singlet - tryplet (patrz wzór (2.4.5)) jest tak duża, że blokuje przejście międzysystemowe. Konwersja międzysystemowa zachodzi wydajniej w przypadku stanów singletowych i trypletowych o zbliżonej energii (stany quasi-zdegenerowane), co jest cechą charakterystyczną par  $e-h$  o odpowiednio większym promieniu (elektrostatyczne oddziaływania wymienne słabną wykładniczo wraz ze zwiększaniem się odległości par  $e-h$ ) - rysunki 4.2.1 i 4.2.3 [7, 94].



Rysunek 4.2.1. Diagram możliwych stanów wzbudzenia elektronowego: stanów ekscytonowych oraz quasi-zdegenerowanych singletowych i trypletowych par elektron-dziura (na podstawie [7])

Mechanizm konwersji par  $e-h$  jest tu związany z precesją elektronowych dipoli magnetycznych w polu magnetycznym nadsubtelnym, pochodzącym od dipoli jądrowych (w cząsteczkach organicznych zwykle protonów), których częstość precesji można

wyrazić za pomocą wzoru:

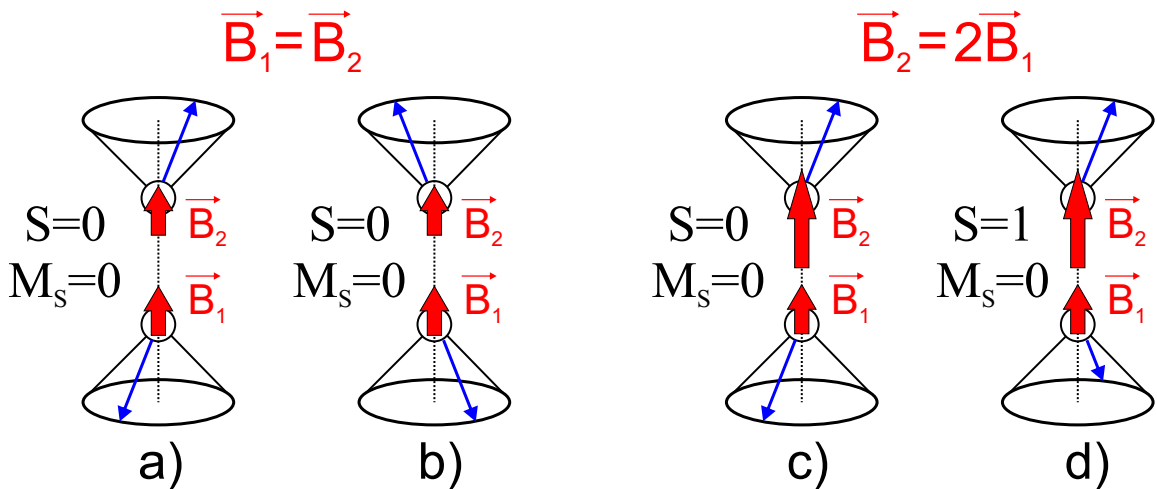
$$\omega = \frac{g\mu_B B}{\hbar}. \quad (4.2.1)$$

We wzorze (4.2.1)  $B$  oznacza wartość indukcji pola magnetycznego nadsubtelnego, działającego w miejscu, gdzie znajduje się elektron ( $B_1$ ) lub dziura ( $B_2$ ), a czynnik Landego  $g$  dla elektronu i dziury wynosi 2. Różnica częstości precesji spinów elektronu i dziury jest równa:

$$\Delta\omega = \frac{g\mu_B \Delta B}{\hbar}, \quad (4.2.2)$$

gdzie  $\Delta B = |B_1 - B_2|$ . Zakładając  $\Delta B \approx 1 \text{ mT}$ , czas potrzebny na zmianę orientacji spinu (spin flip) wynosi  $t = \frac{\pi}{\Delta\omega} \approx 18 \text{ ns}$ .

Gdy lokalne, wewnętrzne pola magnetyczne działające na elektron i dziurę są takie same ( $\vec{B}_1 = \vec{B}_2$ ), jednakowe częstości precesji zachowują swoją pierwotną singletową konfigurację spinową (rysunek 4.2.2a,b). W przypadku gdy elektron i dziura pary  $e-h$  znajdują się w różnych środowiskach ( $\vec{B}_1 \neq \vec{B}_2$ ), różne częstości precesji prowadzą do rozfazowania pierwotnego ustawienia dipoli magnetycznych (rysunek 4.2.2c,d). Zatem, gdy w chwili początkowej ( $t = 0$ ) ustawienie spinów ma charakter singletowy (rysunek 4.2.2c), to po czasie  $t$  - na skutek asymetrii środowiska elektronu i dziury - stan singletowy zamienia się w stan trypletowy (rysunek 4.2.2d) [95].



Rysunek 4.2.2. Mechanizm konwersji par  $e-h$ . W przypadku występowania elektronu i dziury w takim samym środowisku ( $\vec{B}_1 = \vec{B}_2$ ) singletowa konfiguracja spinowa w czasie precesji jest zachowana - a) i b). W przypadku występującej asymetrii otoczenia elektronu i dziury ( $\vec{B}_1 \neq \vec{B}_2$ ), początkowy stan singletowy c) zamienia się w stan trypletowy d)

### 4.2.2. Wpływ zewnętrznego pola magnetycznego na proces konwersji par $e-h$ (mechanizm EHP)

Hamiltonian spinowy pary  $e-h$ ,  $\hat{H}_{(e-h)}$ , możemy zapisać jako sumę dwóch składników: członu związanego z oddziaływaniami wymiennymi pomiędzy elektronem i dziurą,  $\hat{H}_{\text{wym}}$  oraz członu związanego z oddziaływaniem pary  $e-h$  z zewnętrznym polem magnetycznym,  $\hat{H}_{\text{mag}}$  [94]:

$$\hat{H}_{(e-h)} = \hat{H}_{\text{wym}} + \hat{H}_{\text{mag}}, \quad (4.2.3)$$

gdzie:

$$\hat{H}_{\text{wym}} = -J_w(2\vec{L}_{s,e}\vec{L}_{s,h} + 1/2), \quad (4.2.4)$$

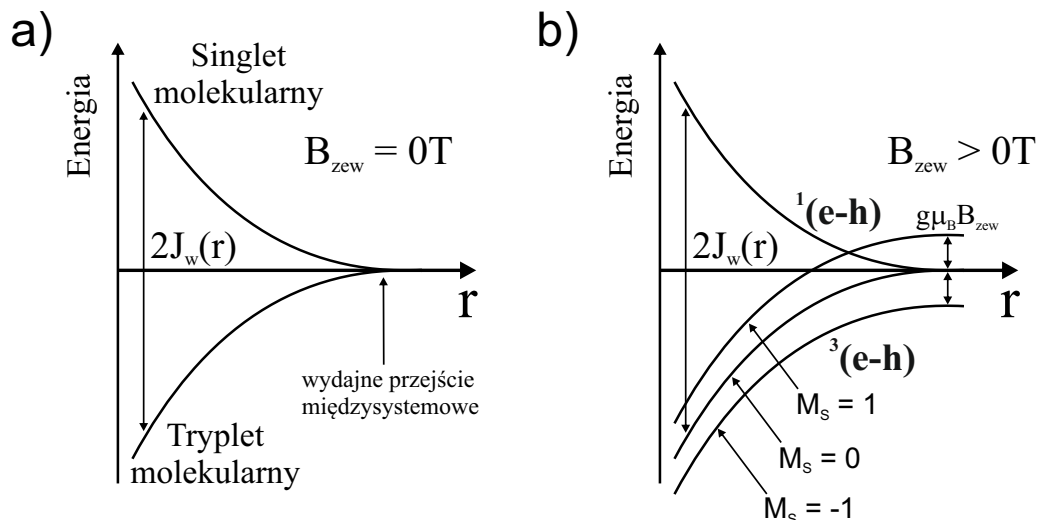
$$\hat{H}_{\text{mag}} = g\mu_B\vec{B}_{\text{zew}} \cdot (\vec{L}_{s,e} + \vec{L}_{s,h}) + \sum_i \vec{L}_{s,e}a_{ei}\vec{L}_{I,i} + \sum_j \vec{L}_{s,h}a_{hj}\vec{L}_{I,j}. \quad (4.2.5)$$

We wzorach (4.2.4) i (4.2.5) wyrażenia  $\vec{L}_{s,e}$  oraz  $\vec{L}_{s,h}$  są operatorami spinu odpowiednio elektronu i dziury. We wzorze (4.2.5) pierwszy człon oznacza symetryczną część operatora opisującego energię Zeemana (wartości czynnika  $g$  zarówno dla elektronu, jak i dla dziury są takie same). Dwa pozostałe człony wyrażają oddziaływania scharakteryzowane odpowiednimi izotropowymi stałymi struktury nadsubtelnej ( $a_{ei}$ ,  $a_{hj}$ ), przy czym drugi człon opisuje oddziaływania magnetyczne elektronu z  $i$ -tym jądrem, natomiast trzeci człon opisuje oddziaływania magnetyczne dziury z  $j$ -tym jądrem. Wielkości  $\vec{L}_{I,i}$  oraz  $\vec{L}_{I,j}$  oznaczają spiny jądrowe odpowiednio  $i$ -tego i  $j$ -tego jądra [94]. Dla par  $e-h$  charakteryzujących się dużym promieniem, człon związany z elektrostatycznymi oddziaływaniami wymiennymi można pominąć i wtedy hamiltonian spinowy przyjmuje następującą postać:

$$\hat{H}_{(e-h)} = g\mu_B\vec{B}_{\text{zew}} \cdot (\vec{L}_{s,e} + \vec{L}_{s,h}) + \sum_i \vec{L}_{s,e}a_{ei}\vec{L}_{I,i} + \sum_j \vec{L}_{s,h}a_{hj}\vec{L}_{I,j}. \quad (4.2.6)$$

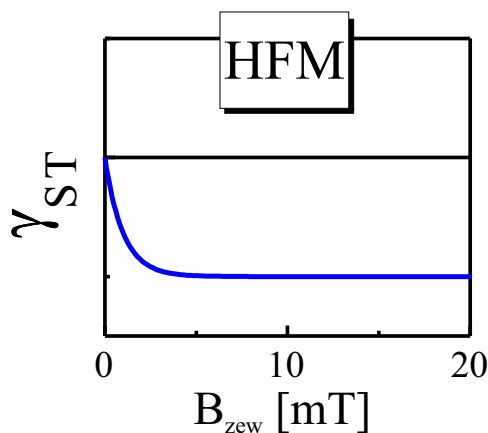
Czas życia pary singletowej  $^1(e-h)$  jest porównywalny z oszacowaną wartością czasu potrzebnego na zmianę orientacji spinu [95]. Można więc wnioskować, zgodnie z autorami pracy [96], iż oddziaływania nadsubtelne sprzyjają przejściu międzysystemowemu. Przy braku zewnętrznego pola magnetycznego konwersja międzysystemowa ze

stanu singletowego do trzech podpoziomów stanu trypletowego zachodzi z dużym prawdopodobieństwem. Zgodnie ze zjawiskiem Zeemana, zewnętrzne pole magnetyczne o war-



Rysunek 4.2.3. Zależność energii stanów wzbudzenia elektronowego od odległości ( $r$ ) pomiędzy elektronem i dziurą dla dodatniej wartości całki wymiany  $J_w(r)$ , przy braku (a) oraz w obecności (b) zewnętrznego pola magnetycznego (na podstawie [94])

tości indukcji pola magnetycznego rzędu kilku militesli - współzawodnicząc z polem magnetycznym nadsztywnym - rozsuwa podpoziomy  $M_S = 1$  i  $M_S = -1$  pary trypletowej  $^3(e-h)$  osłabiając tym samym przejście międzysystemowe. Ta sytuacja, pokazana na rysunku 4.2.3b, jest nazywana magnetomodulacją oddziaływań nadsztywnych (HFM, hyperfine interaction magnetomodulation).

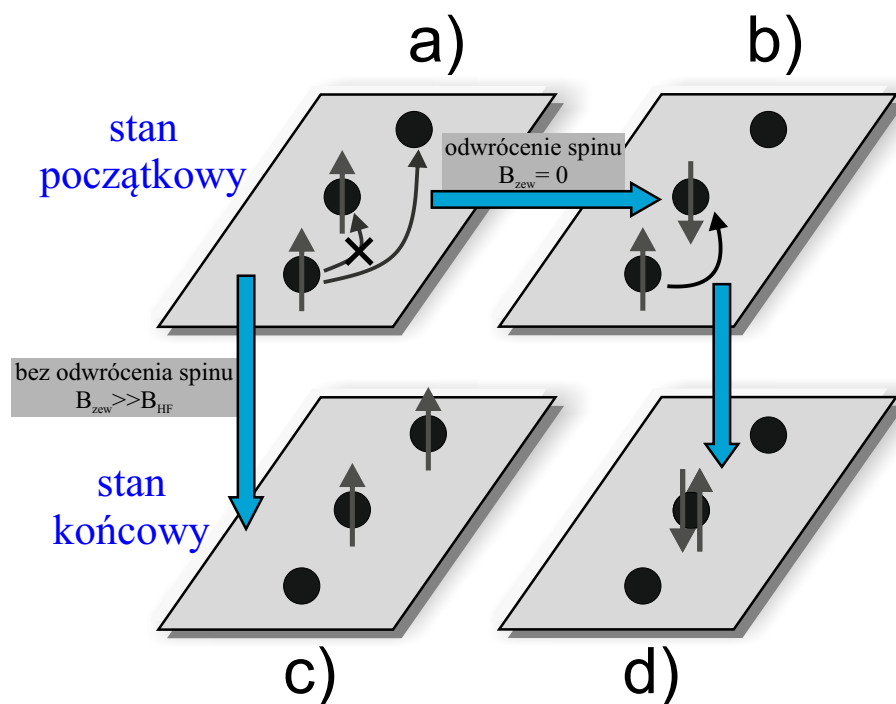


Rysunek 4.2.4. Zależność stałej przejścia międzysystemowego  $k_{ST}$  od zewnętrznego pola magnetycznego  $B_{zew}$  dla par  $e-h$  (na podstawie [94])

Wartość stałej przejścia międzysystemowego  $\gamma_{ST}$  w przypadku oddziaływań nad-subtelnych maleje wraz ze wzrostem wartości indukcji zewnętrznego pola magnetycznego, a następnie osiąga „nasylenie” na skali pól magnetycznych rzędu kilku militesli (rysunek 4.2.4) [97–99]. Czas dekoherencji spinowej został wyznaczony w pracy [100] i na tej podstawie można oszacować wartość stałej przejścia międzysystemowego dla par  $e - h$ , która wynosi  $k_{ST} \approx 10^8 \text{ s}^{-1}$ .

### 4.2.3. Mechanizm bipolaronowy

Model bipolaronowy (BP) został pierwotnie opracowany w celu wyjaśnienia zjawiska magnetoprzewodnictwa w układach organicznych [101,102]. W materiałach amorficznych, ze względu na energetyczne i pozycyjne nieuporządkowanie struktury, transport nośników ładunku (polaronów) odbywa się za pośrednictwem ograniczonej liczby



Rysunek 4.2.5. Schematyczne przedstawienie modelu bipolaronowego z uwzględnieniem blokady spinowej w transporcie ładunku (na podstawie [103]). Części a) i b) rysunku przedstawiają stan początkowy dla hoppingu, gdy pary sąsiadujących polaronów znajdują się odpowiednio w konfiguracji trypletowej i singletowej. W części c) rysunku nośnik ładunku musi wykonać dalszy (trudniejszy) krok ze względu na istniejącą blokadę spinową. W części d) rysunku brak blokady spinowej umożliwia przeskok nośnika na najbliższą (sąsiednią) molekułę, co prowadzi do powstania stanu bipolaronowego

ścieżek przewodnictwa (perkolacji), przy udziale tzw. stanów bipolaronowych. Stany te

(dwa elektrony lub dwie dziury w konfiguracji singletowej, znajdujące się na tej samej molekuale) są utworzone wyłącznie z singletowych par międzycząsteczkowych  $^1(e-e)$  lub  $^1(h-h)$ , w których oba polarony znajdują się na sąsiednich molekułach. Jeżeli sąsiednie pary międzycząsteczkowe są we wzajemnej konfiguracji trypletowej,  $^3(e-e)$  lub  $^3(h-h)$ , transport ładunku jest utrudniony, a taki stan rzeczy przypisujemy tzw. blokadzie spinowej (spin-blockade), która hamuje transport nośników ładunku (rysunek 4.2.5a).

W zerowym zewnętrznym polu magnetycznym na każdy z nośników ładunku pary międzycząsteczkowej oddziałuje nadsubtelne, losowo zorientowane pole magnetyczne  $B_{HF}$ , pochodzące od dipoli jądrowych (protonów), które wpływa z kolei na zmianę orientacji spinu. Jeżeli stanem początkowym jest międzycząsteczkowa para w stanie trypletowym (rysunek 4.2.5a), asymetria wielkości pól nadsubtelnych prowadzi do zmiany pierwotnej konfiguracji spinowej tworząc sytuację korzystną do utworzenia stanu bipolaronowego (rysunek 4.2.5b). Jeśli natomiast zewnętrzne pole magnetyczne ma wartość większą niż istniejące wewnętrzne pole nadsubtelne, to koherentna precesja spinów zachowuje pierwotną konfigurację spinową pary międzycząsteczkowej. W takim wypadku elektron musi wykonać dalszy skok ze względu na istniejącą blokadę spinową (rysunek 4.2.5a i c). W konsekwencji włączenie pola magnetycznego powinno powodować zmniejszenie prądu płynącego wzdłuż ścieżki przewodnictwa.

### 4.3. Magnetomodulacja struktury subtelnej

Magnetomodulacja oddziaływań subtelnych (FSM, fine structure modulation) obejmuje anihilację tryplet-tryplet (TTA, tryplet-tryplet annihilation) i wygaszanie trypletów na nośnikach ładunku (T-q).

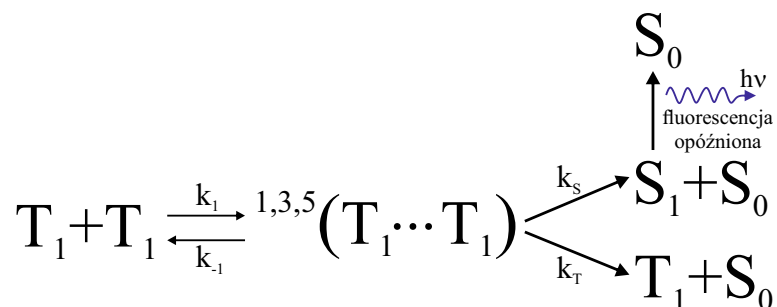
#### 4.3.1. Anihilacja tryplet - tryplet

W wyniku wzajemnego oddziaływania dwóch ekscytonów trypletowych, powstający ze stałą szybkości  $k_1$  kompleks spotkaniowy może mieć charakter singletowy ( $S=0$ ), trypletowy ( $S=1$ ) bądź kwintetowy ( $S=2$ ), tj. może znajdować się w jednym z dziewięciu możliwych stanów własnych całkowitego spinowego momentu pędu.

W materiałach organicznych takich jak kryształ antracenu, czyste stany kwintetowe są zwykle energetycznie nieosiągalne [104]. Ich powstanie wymaga bowiem jednoczesnego wzbudzenia dwóch elektronów [105]. Zanik kompleksu spotkaniowego



$^{1,3,5}(T_1 \cdots T_1)$  może nastąpić na drodze dysocjacji (stała szybkości  $k_{-1}$ ) prowadząc do pojawienia się ponownie swobodnych ekscytonów trypletowych, bądź na drodze anihila-



Rysunek 4.3.1. Mechanizm procesu anihilacji tryplet-tryplet w emiterze fluorescencyjnym z uwzględnieniem fluorescencji opóźnionej

lacji co skutkuje odtworzeniem singletowego stanu podstawowego (rysunek 4.3.1). Anihilacja tryplet-tryplet może przebiegać ze stałą szybkości  $k_S$  (kanał singletowy), dając wkład do populacji wzbudzonych stanów singletowych  $S_1$ , jak również może przebiegać kanałem trypletowym (stała szybkości  $k_T$ ), tworząc wzbudzone stany trypletowe  $T_1$ . Czuły na zewnętrzne pole magnetyczne jest kanał singletowy, co zostało pokazane w pracy [106]. Autorzy, badając w temperaturze pokojowej wpływ pola magnetycznego na fluorescencję opóźnioną w kryształach antracenu, zaobserwowali początkowy wzrost intensywności świecenia, a następnie spadek sygnału opóźnionej fluorescencji. Okazuje się, że w polach magnetycznych dla których rozszczepienie Zeemana jest porównywalne z oddziaływaniami struktury subtelnej, hamiltonian spinowy (wzór 4.3.2) daje możliwość mieszania wszystkich stanów kwintetowych między sobą i ze stanem singletowym [104, 107]. Mieszanie to zachodzi w wyniku istnienia różnych lokalnych, subtelnych pól magnetycznych w miejscu położenia stanów trypletowych, z których powstają stany kwintetowe. Udział części singletowej w stanach mieszanych singlet/kwintet modulowany jest zewnętrznym polem magnetycznym, co ma bezpośredni wpływ na liczbę powstających emisyjnych stanów singletowych. Sygnał fluorescencji opóźnionej staje się funkcją pola magnetycznego, a stałą oddziaływania tryplet-tryplet, opisującą prawdopodobieństwo procesu anihilacji tryplet-tryplet, można wyrazić wzorem [94, 108, 109]:

$$\gamma_{TT}^{(S)} = \frac{1}{9} k_1 \sum_{n=1}^9 \frac{k_s S_n^2}{k_{-1} + k_s S_n^2}, \quad (4.3.1)$$

gdzie  $S_n^2$  określa udział stanu singletowego w  $n$ -tym stanie kompleksu spotkaniowego.

Operator hamiltonianu spinowego układu ma następującą postać [107, 110]:

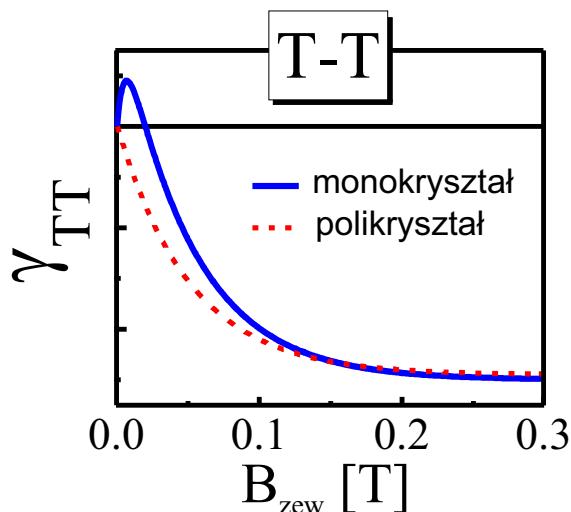
$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{Zeeman}} + \hat{H}_{\text{ZFS}} + \hat{H}_{\text{wym}}, \quad (4.3.2)$$

gdzie:

$$\hat{H}_{\text{Zeeman}} = g\mu_B \vec{B}_{\text{zew}} \cdot (\vec{L}_1 + \vec{L}_2), \quad (4.3.3)$$

$$\hat{H}_{\text{ZFS}} = (\vec{L}_1 \mathbb{D}_1 \vec{L}_1 + \vec{L}_2 \mathbb{D}_2 \vec{L}_2). \quad (4.3.4)$$

We wzorach (4.3.3) i (4.3.4) czynnik  $g$  dotyczy stanu trypletowego,  $\vec{L}_1$  i  $\vec{L}_2$  są operatorami spinu dwóch oddziałujących ze sobą stanów trypletowych. Wyrażenie (4.3.4) odnosi się do wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań typu spin-spin i spin-orbita stanu trypletowego, natomiast  $\mathbb{D}_1$  oraz  $\mathbb{D}_2$  są tensorami oddziaływań subtelných dipoli magnetycznych fermionów tworzących stan trypletowy. Ostatni człon w wyrażeniu (4.3.2) określa międzymolekularne oddziaływania wymienne elektronu i w przypadku takich procesów jak anihilacja tryplet-tryplet oraz oddziaływanie tryplet-nośnik ładunku jest w rozważaniach teoretycznych najczęściej pomijany [110].



Rysunek 4.3.2. Zależność stałej oddziaływania tryplet-tryplet  $\gamma_{\text{TT}}$  od zewnętrznego pola magnetycznego  $B_{\text{zew}}$  (na podstawie [106])

Stała oddziaływania tryplet-tryplet  $\gamma_{\text{TT}}$  w próżniowo naporowanych warstwach oktaetyloporfiryny platyny(II) (PtEOP) wynosi  $8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$  w przypadku dimerów trypletowych oraz  $8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$  dla monomerów trypletowych [111]. Dla porównania w kryształach antracenu stała  $\gamma_{\text{TT}}$  wynosi  $2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$  [30].



### 4.3.2. Oddziaływanie tryplet - nośnik ładunku

W wyniku oddziaływania stanu trypletowego ( $S = 1$ ) z nośnikiem ładunku o spinie połówkowym (tzw. dublet), utworzony stan mieszany dubletowo-kwartetowy  $^{2,4}(T \cdots D)$  może przyjąć jedną z sześciu orientacji spinowych (rysunek 4.3.3). Udział części kwartetowej może być modulowany zewnętrznym polem magnetycznym, co ma wpływ na liczbę powstających stanów dubletowych. W takiej sytuacji stała oddziaływania tryplet-nośnik ładunku  $\gamma_{Tq}$  oraz stała szybkości  $k_2$  stają się funkcjami zależnymi od zewnętrznego pola magnetycznego (rysunek 4.3.4).



Rysunek 4.3.3. Mechanizm procesu oddziaływania ekscytynu trypletowego z nośnikiem ładunku. D oznacza nośnik ładunku (dublet)

Hamiltonian spinowy układu w którym oddziałuje tryplet z nośnikiem ładunku może przybierać formę:

$$\hat{H} = g_e \mu_B \vec{B}_{zew} \cdot \vec{L}_e + g \mu_B \vec{B}_{zew} \cdot \vec{L} + \vec{L} \mathbb{D} \vec{L}, \quad (4.3.5)$$

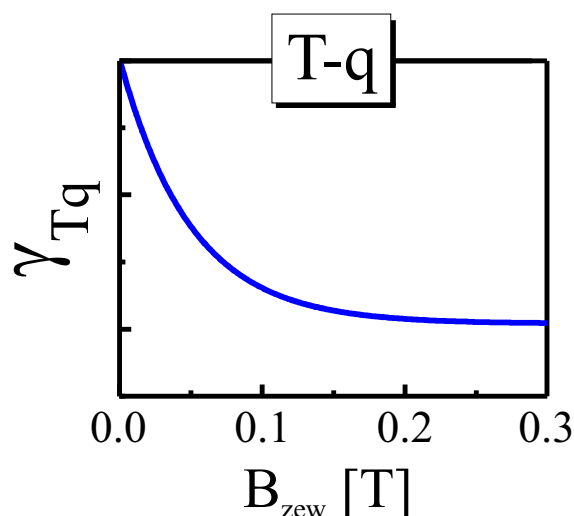
gdzie współczynniki Landego  $g_e$  i  $g$  opisują odpowiednio stan dubletowy i stan trypletowy, operatory spinowych momentów pędu  $\vec{L}_e$  i  $\vec{L}$  dotyczą odpowiednio nośnika ładunku i stanu trypletowego, natomiast  $\mathbb{D}$  jest tensorem oddziaływań subtelných dipoli magnetycznych elektronów tworzących stan trypletowy. Pierwszy i drugi człon we wzorze (4.3.5) opisuje energię Zeemana odpowiednio dubletu i stanu trypletowego, podczas gdy człon trzeci opisuje energię oddziaływania subtelnego dipoli magnetycznych cząstek tworzących stan trypletowy. Stałą oddziaływania tryplet-nośnik ładunku można wyrazić za pomocą wzoru [112]:

$$\gamma_{Tq}^{(D)} = \frac{1}{6} k_1 \sum_{n=1}^6 \frac{k_n}{k_{-1} + k_n}, \quad (4.3.6)$$

gdzie  $k_n = k_2 \left[ \left( \langle D_{\frac{1}{2}} | n \rangle \right)^2 + \left( \langle D_{-\frac{1}{2}} | n \rangle \right)^2 \right]$  określa amplitudę stanu dubletowego w  $n$ -tym stanie mieszanym dubletowo-kwartetowym.

W nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego stała oddziaływania  $\gamma_{Tq}$  określająca szybkość wygaszania stanów trypletowych przyjmuje wartość największą [112],

ponieważ wszystkie sześć stanów własnych kompleksu spotkaniowego  ${}^{2,4}(T \cdots D)$  może mieć charakter dubletowy. W wyższym polu magnetycznym, gdy energia Zeemana jest większa w stosunku do rozszczepienia zeropolowego stanu trypletowego, co najwyżej cztery stany własne kompleksu dubletowo-kwartetowego mogą przyjmować charakter dubletowy, stąd stała oddziaływania  $\gamma_{Tq}$  jest mniejsza. W wysokim polu magnetycznym ( $B_{zew} > 200 \text{ mT}$ ) stała oddziaływania  $\gamma_{Tq}$  staje się w kryształach anizotropowa i osiąga najmniejszą wartość dla orientacji zewnętrznego pola magnetycznego, przy której poziomy stanów  $|0, \pm \frac{1}{2}\rangle$  i  $|\pm 1, \pm \frac{1}{2}\rangle$  mają równe energie [112].



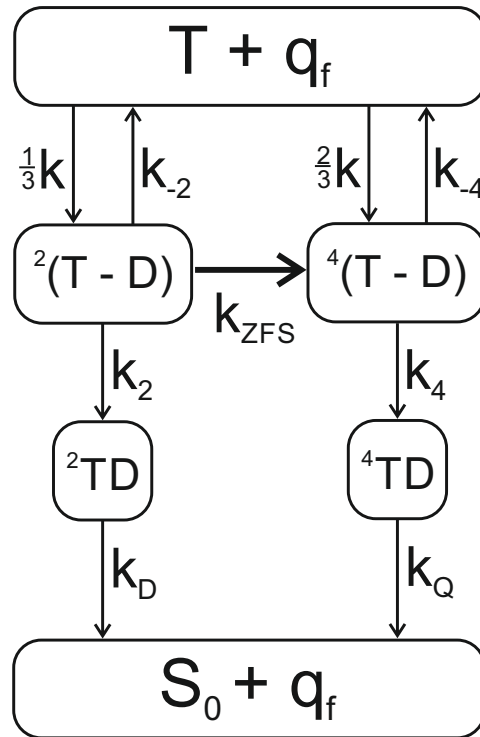
Rysunek 4.3.4. Zależność stałej oddziaływania tryplet-nośnik ładunku  $\gamma_{Tq}$  od zewnętrznego pola magnetycznego

Stała oddziaływania ekscyton trypletowy-nośnik ładunku w kryształach antracenu, w układzie z elektrodą wstrzykującą dziury, została wyznaczona w pracy [113] i wynosi  $\gamma_{Tq} \approx 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ . Autorzy w pracy [114], obserwując wygaszanie ładunkowe fotoluminescencji z wykorzystaniem stałoprądowej metody pomiaru elektromodulowanej fotoluminescencji wyznaczyli stałą oddziaływania tryplet-nośnik ładunku w fenylopirydynowym kompleksie irydu(III) ( $Ir(ppy)_3$ ), która wynosi  $\gamma_{Tq} \approx 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ .

### 4.3.3. Model trionowy

W mechanizmie T – q zewnętrzne pole magnetyczne, współzawodnicząc z wewnętrznym, subtelnym polem magnetycznym, może modulować rozszczepienie zeropolowego stanu trypletowego. W rezultacie zmianie może ulegać koncentracja nośników ładunku lub ich ruchliwość, co pierwotnie zostało zaproponowane w pracy [112]. Do

wyjaśnienia efektów magnetycznych, które mają miejsce na skali pól subtelných, z powodzeniem może być wykorzystany tzw. model trionowy, który został zaproponowany w pracach [115, 116]. Model ten posłużył do wyjaśnienia pochodzenia magnetooporu (magnetoprzewodnictwa) (OMAR, organic magnetoresistance) w układach organicznych [117] i jest związany z rozpraszaniem nośników ładunku na wzbudzonych stanach trypletowych (rysunek 4.3.5).



Rysunek 4.3.5. Schemat opisujący mechanizm rozpraszania swobodnych nośników ładunku na wzbudzonych stanach trypletowych (na podstawie [117])

W modelu tym, w wyniku oddziaływania ekscytonu trypletowego z nośnikiem ładunku powstają, ze stałymi szybkości  $\frac{1}{3}k$  i  $\frac{2}{3}k$  (zgodnie z obowiązującą statystyką spinową), kompleksy spotkaniowe odpowiednio dubletowe  ${}^2(T - D)$  i kwartetowe  ${}^4(T - D)$ , które mogą zdysocjować (stałe szybkości  $k_{-2}$  i  $k_{-4}$ ) bądź zrekombinować (stałe szybkości  $k_2$  i  $k_4$ ), w wyniku czego tworzą się triony dubletowe  ${}^2(TD)$  bądź kwartetowe  ${}^4(TD)$ . Rekombinacja trionów dubletowych i kwartetowych, ze stałymi szybkości odpowiednio  $k_D$  i  $k_Q$ , prowadzi do odtworzenia singletów w stanie podstawowym  $S_0$  oraz swobodnych nośników ładunku  $q_f$ . Niezbędnym warunkiem stosowalności tego modelu jest fakt, iż tylko rekombinacja trionów dubletowych jest dozwolona, ze względu na regułę wyboru dotyczącą spinu ( $k_D \gg k_Q$ ). Oznacza to, że czas życia trionów dubleto-

wych jest znacznie krótszy aniżeli trionów kwartetowych i dlatego te ostatnie stanowią bardziej efektywne centra przechwytyjące nośniki ładunku. Jest to równoważne przetrzymywaniu nośnika przez tryplet, co w rezultacie może utrudniać transport nośników ładunku. Włączenie pola magnetycznego blokuje przejście z kanału dubletowego do kanału kwartetowego (spadek wartości stałej  $k_{ZFS}$ ), powodując zwiększenie ruchliwości nośników ładunku [118].

## 4.4. Mechanizm $\Delta g$

W przypadku silnych pól magnetycznych (o indukcji  $B_{zew} > 1$  T), zmiana pierwotnej konfiguracji spinowej układu skorelowanych ze sobą spinowych dipoli magnetycznych zachodzi w wyniku różnych wartości czynnika  $g$  elektronu ( $g_e$ ) i dziury ( $g_h$ ), tworzących pary  $e-h$  (tzw. mechanizm  $\Delta g$ ). Oznacza to, że zewnętrzne pole magnetyczne jest „siłą napędową” dla indukowanej mechanizmem  $\Delta g$  konwersji międzysystemowej pomiędzy stanem singletowym  $^1(e-h)$  a stanem trypletowym  $m_s = 0$  pary  $^3(e-h)$ . Wraz ze zwiększaniem pola magnetycznego  $B_{zew}$  czas potrzebny na rozfazowanie spinowych dipoli magnetycznych ( $\frac{\pi}{\Delta\omega}$ ) ulega skróceniu, przy czym różnicę częstości precesji spinów można wyrazić wzorem [94, 95]:

$$\Delta\omega = \frac{\mu_B B_{zew} (g_e - g_h)}{\hbar} = \frac{\mu_B B_{zew} \Delta g}{\hbar}. \quad (4.4.1)$$

Hamiltonian spinowy pary  $e-h$  w przypadku mechanizmu  $\Delta g$  przyjmuje formę:

$$\hat{H}_{(e-h)} = g_e \mu_B \vec{B}_{zew} \cdot \vec{L}_{s,e} + g_h \mu_B \vec{B}_{zew} \cdot \vec{L}_{s,h}. \quad (4.4.2)$$

W zewnętrznym polu magnetycznym o wartości indukcji pola magnetycznego 1 T, wartość  $\frac{\pi}{\Delta\omega}$  jest w przybliżeniu równa  $(3/\Delta g) \cdot 10^{-11}$  s [95]. Dla typowej w przypadku układów organicznych wartości  $\Delta g \sim 10^{-3}$  [95], czas potrzebny na rozfazowanie spinowych dipoli magnetycznych jest porównywalny z czasem życia par  $e-h$ . Zgodnie ze wzorem (4.4.1), konwersja par  $^1(e-h) \rightleftharpoons ^3(e-h)$  uwarunkowana mechanizmem  $\Delta g$  w zerowym polu magnetycznym nie jest możliwa ( $\frac{\pi}{\Delta\omega} \rightarrow \infty$ ), podczas gdy konwersja międzysystemowa w obecności pola magnetycznego ze stanu singletowego do stanu trypletowego ( $M_s = 0$ ) rośnie wraz ze zwiększaniem pola magnetycznego [94, 95].



# Rozdział 5

## Szczegóły eksperymentu

### 5.1. Materiały

Głównymi kryteriami doboru materiałów organicznych do realizacji celu tej pracy były:

- możliwość wytworzenia cienkich warstw poprzez próżniowe ich naparowanie,
- dobre cechy fotoprzewodzące otrzymanych układów molekularnych,
- bardzo dobre własności fluorescencyjne badanych warstw,
- istniejące dane literaturowe na ich temat.

Badane materiały organiczne wymieniono poniżej podając ich najczęściej używane akronimy i nazwy systematyczne:

**m-MTDATA** (4,4',4''-tri(N-(3-metylofenylo)-N-fenyloamino)trifenyloamina),

**2TNATA** (4,4',4''-tri[2-naftylo(fenylo)amino]trifenyloamina),

**TPD** (N,N'-bi(3-metylofenylo)-N,N'-difenylobenzodyna),

**BCP** (2,9-dimetylo-4,7-difenylo-1,10-fenantrolina),

**BPhen** (4,7-difenylo-1,10-fenantrolina).

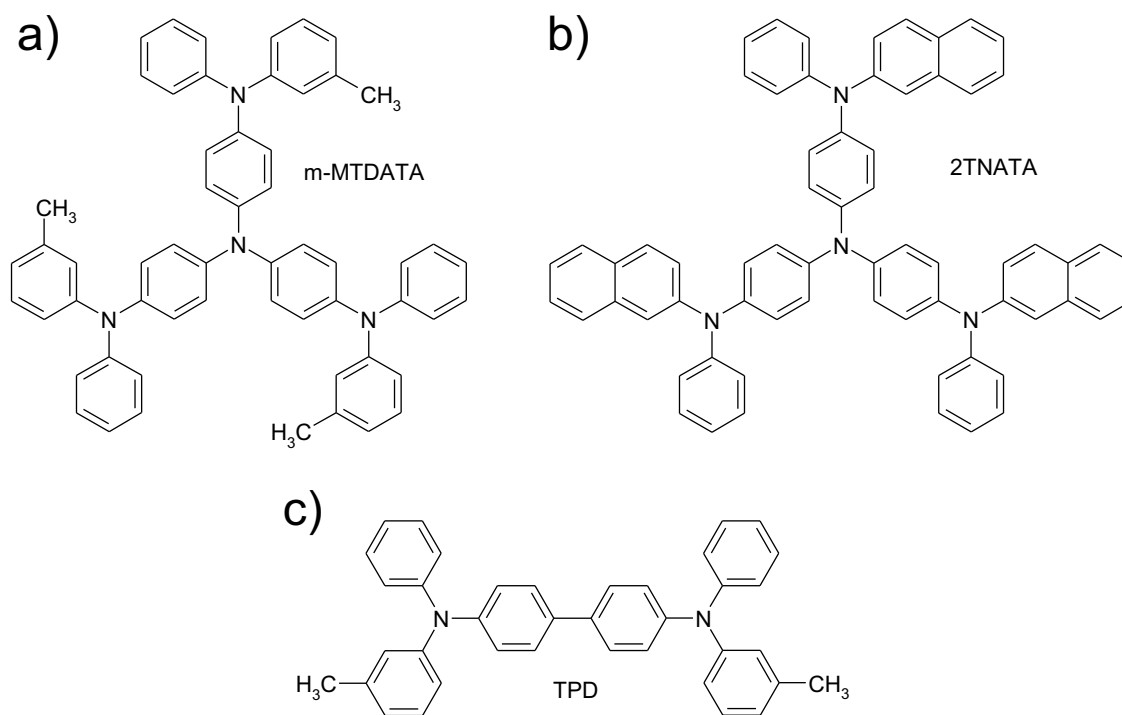
Wzory półstrukturalne molekuł rozpatrywanych związków chemicznych zebrano na rysunkach 5.1.1 i 5.1.2.

Materiały te znajdują szerokie zastosowanie we współczesnej elektronice organicznej między innymi jako warstwy transportujące dziury (HTL, hole transporting

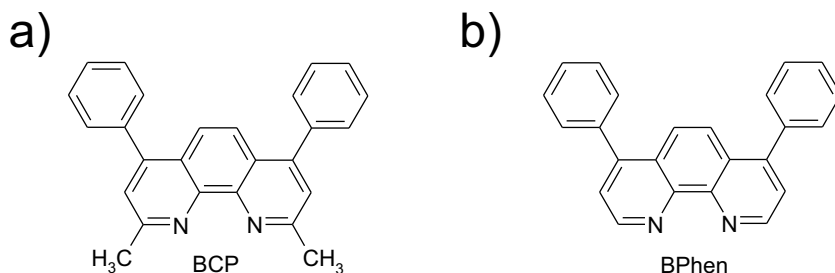


layer) oraz warstwy transportujące elektrony (ETL, electron transporting layer). Pochodne amin charakteryzują się zwykle małym potencjałem jonizacji. Diamina TPD ze względu na dużą ruchliwość dziur jest powszechnie stosowana przy konstrukcji diod organicznych jako HTL. Dendrymery aminowe m-MTDATA i 2TNATA zaprojektowane przez Shirotę [119] wykazują wyższą stabilność termiczną, poprawiając wobec tego czas życia pracy diod OLED w porównaniu do innych amin takich jak TPD, NPB czy TAPC. Z kolei pochodne fenantroliny BCP i BPhen charakteryzujące się wysokim powinowactwem elektronowym wykorzystywane są jako ETL i jednocześnie dobre blokery dziur w diodach EL. Należy wspomnieć, iż BCP jest jednym z najpopularniejszych materiałów blokujących dziury, który znalazł również zastosowanie przy konstrukcji perowskitowych ogniw fotowoltaicznych [120].

Układy mieszane dendrymer aminowy (m-MTDATA, 2TNATA): fenantrolina (BCP, BPhen) wykazują wydajną emisję ekscypleksową i dlatego również wykorzystywane są jako emitery we współczesnych diodach EL. Dla przykładu, układ m-MTDATA:BCP zastosowano w urządzeniu dwufunkcyjnym, mogącym działać jako ogniwo fotowoltaiczne lub dioda elektroluminescencyjna [121].



Rysunek 5.1.1. Wzory półstrukturalne pochodnych amin: m-MTDATA (a), 2TNATA (b), TPD (c)



Rysunek 5.1.2. Wzory półstrukturalne batokuproiny (a) oraz batofenantroliny (b)

Wybrane do badań związki organiczne pochodziły z różnych źródeł, mianowicie:

- m-MTDATA i TPD - odczynniki firmy American Dye Source,
- 2TNATA - odczynnik firmy Yim Pharma Chemical,
- BCP i BPhen - odczynniki firmy Lumtec.

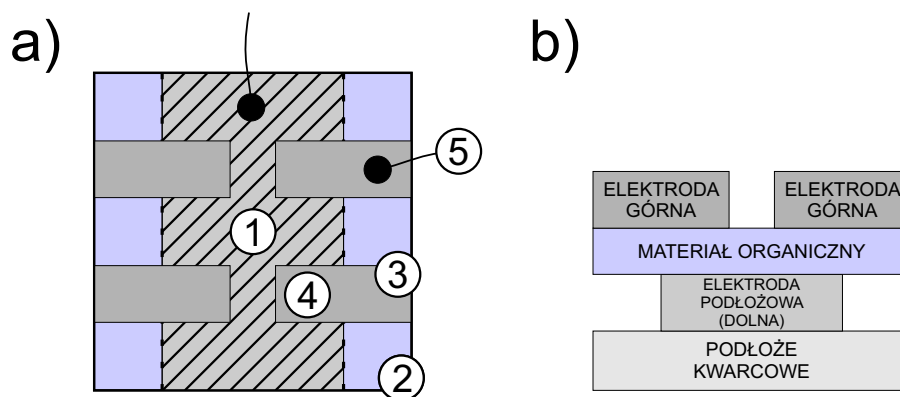
Powyższe materiały zostały oczyszczone z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC), a następnie przez sublimację. Drut aluminiowy o zawartości glinu Al 99.999 %, który został wykorzystany do wytworzenia elektrod pochodził z firmy Aldrich.

## 5.2. Opis wytwarzania warstw i przygotowania próbek

Do pomiarów prądów ciemnych, fotoprądów (PC), magnetofotoprądów (MPC) oraz elektromodulowanej fotoluminescencji (EML) użyto próbek o strukturze warstwowej (kanapkowej): podłoże kwarcowe/elektroda podłożowa/warstwa organiczna/elektroda górna. Układy te wytwarzano techniką próżniowego naporowania PVD (physical vapour deposition) w trzech cyklach. Badane materiały naporowywano na podłoże w postaci płytki kwarcowej. Przygotowanie podłoża kwarcowych do naniesienia odpowiednich warstw polegało na możliwie dokładnym oczyszczeniu ich powierzchni. W tym celu podłoża czyszczono ręcznie w roztworze detergentu, a następnie z wykorzystaniem pola ultradźwiękowego (myjka ultradźwiękowa Baku BK-9050) przez około 15 minut w wodzie destylowanej, acetonie i izopropanolu, na końcu podłoża suszono przy użyciu suszarki.

Na tak przygotowane podłoże kwarcowe nanoszono cienką warstwę Al metodą podgrzewania oporowego w komorze roboczej napyłarki, w której panowało ciśnienie

około  $9 \cdot 10^{-3}$  Pa. W wyniku podgrzewania materiału w komorze próżniowej następował proces sublimacji lub parowania. Następnie pary materiałów przedostawały się na drodze swobodnej z otoczenia wyparownika (spirała wolframowa, tygielek) do podłoża, gdzie następnie osadzały się. Grubość warstwy Al tak dobierano, aby elektrody dobrze przewodziły i jednocześnie wykazywały duży stopień transmisji. Warunki takie osiągnęto, gdy współczynnik transmisji elektrod mierzony w świetle białym wynosił (8–15)% dla elektrody podłożowej i około 6% dla elektrody górnej. W tym miejscu należy zaznaczyć, iż dobór elektrod Al był podyktowany faktem, iż elektrody te tworzą zwykle z materiałami organicznymi złącza słabo iniekcyjne, co znakomicie ułatwia interpretację wyników pomiarów. Na przygotowane w opisany sposób podłoża z elektrodą Al, po upływie 15 minut, wykorzystując oddzielną napyłarkę, nanoszono warstwy materiału organicznego. W przypadku warstw jednoskładnikowych używano jednego tygielka, przy nanoszeniu warstw typu donor elektronu - akceptor elektronu używano natomiast jednocześnie dwóch wyparowników podgrzewanych oporowo. Ciśnienie w komorze roboczej napyłarki wynosiło około  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa, a szybkość nanoszenia warstw - około  $1 \text{ nm/s}$ . Grubość warstw w procesie naporowywania kontrolowano za pomocą oscylatora kwarcowego, umieszczonego na wysokości płytek kwarcowych.



Rysunek 5.2.1. Widok z góry a) oraz przekrój poprzeczny b) typowej próbki użytej do pomiarów. (1) - elektroda podłożowa (dolna), (2) - podłoże kwarcowe z naniesionym materiałem organicznym, (3) - elektroda górna, (4) - obszar aktywny, (5) - kontakt węglowy z przewodem do układu zewnętrznego

W przypadku dwuskładnikowych układów mieszanych, w celu wytworzenia warstw o stosunku objętościowym 1:1, powyżej (około 7 mm) przesłony nad wyparownikami ustawiono dwa pomocnicze szkiełka nakrywkowe, na które w tym samym cyklu próżniowego naporowywania nanoszone były warstwy kontrolne odpowiedniego związku. Zostały one tak zamocowane, aby nie blokować drogi strumienia par od wyparowników

do podłoża kwarcowego. Patrząc na cały układ z góry, brzeg szkiełka nakrywkowego pokrywał się z zewnętrzną krawędzią odpowiedniego tygielka. Rozwiązanie to pozwoliło, na drodze wielu prób, otrzymywać warstwy dwuskładnikowe o pożądanej proporcji. Grubość gotowych warstw wyznaczano za pomocą profilometru (Alpha Step 500 KLA-Tencor Instruments). Ostatnim etapem przygotowywania próbek było nanoszenie elektrody górnej, które odbywało się w tych samych warunkach co wytwarzanie elektrody dolnej (podłożowej). Kontakty elektryczne próbek wykonywano przyklejając do elektrod cienkie druciki miedziane za pomocą pasty węglowej (Leit-C TAAB). Schemat tak przygotowanej próbki pokazano na rysunku 5.2.1.

Przygotowanie próbek do pomiarów widm absorpcji, emisji oraz magnetomodulowanej fotoluminescencji układów jedno- i dwuskładniowych przebiegało w sposób analogiczny, z pominięciem naparowywania elektrod.

### 5.3. Układy pomiarowe i metodyka badań

Opisane w niniejszej rozprawie badania przeprowadzono w powietrzu atmosferycznym i w temperaturze pokojowej.

#### 5.3.1. Pomiary widm absorpcji i fotoluminescencji

Pomiary widm absorpcji (ABS) wykonywano przy użyciu jednowiązkowego spektrofotometru absorpcyjnego UV-VIS Lambda 10 (Perkin Elmer). Pomiary widm fotoluminescencji (PL) przeprowadzono z wykorzystaniem spektrofotometru emisyjnego LS55 produkcji tej samej firmy.

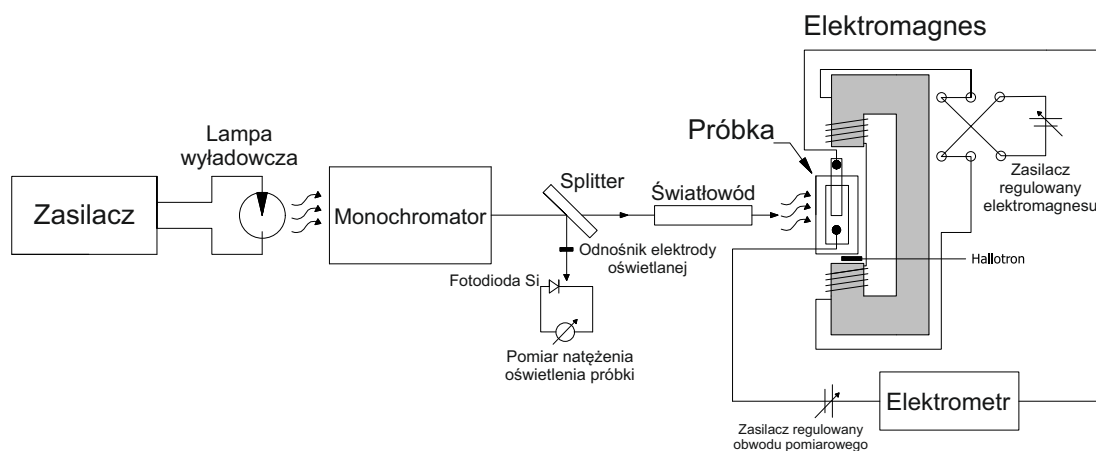
Tablica 5.1. Grubości warstw wykorzystywanych do pomiarów absorpcyjnych, długości fal światła wzbudzającego oraz rodzaj filtrów użytych w pomiarach fotoluminescencji

	ABS	PL	
	d [nm]	$\lambda_{\text{wzb}}$ [nm]	filtr odcinający [nm]
m-MTDATA	150	313	350
2TNATA	140	313	350
BCP	120	280	350
BPhen	140	280	350
m-MTDATA:BPhen	—	313	390
m-MTDATA:BCP	—	310	390
2TNATA:BCP	—	310	390

W przypadku pomiarów absorpcyjnych, mierzono wartość gęstości optycznej i na jej podstawie, znając grubości napylnych warstw, wyznaczano liniowy współczynnik absorpcji ze wzoru (2.3.3). W tabeli 5.1 zestawiono odpowiednie parametry przy których wykonywano pomiary absorpcyjne i emisyjne.

### 5.3.2. Pomiary fotoprądu i magnetofotoprądu

Układ pomiarowy składał się z zasilanej zasilaczem stabilizowanym lampy wyładowczej, układu optycznego i elektrycznego obwodu pomiarowego.



Rysunek 5.3.1. Schemat blokowy układu do pomiaru fotoprądu i magnetofotoprądu

Jako źródła światła używano lampy rtęciowej (Narva model HBO 200W) lub lampy ksenonowej (Osram model XBO 150W). Strumień światła, po przejściu przez monochromator pryzmatyczny (SPM-2 Zeiss), był rozdzielany za pomocą płytki kwarcowej (tzw. splitter) na dwie wiązki. Główna wiązka, po przejściu przez światłowód kwarcowy (pręt kwarcowy o średnicy 8 mm i długości 1 m), oświetlała próbkę. Wiązka światła odbita od splittera, po przejściu przez tzw. odnośnik elektrody oświetlanej, padała na złącze fotodiody krzemowej (Hitachi typ S1336-18BQ). Odnośnik ten stanowiła warstwa aluminium napylna na płytce kwarcowej w takich samych warunkach co oświetlana elektroda próbki. Pomiar fotoprądu diody, mierzony za pomocą pikoamperomierza (Keithley typ 485) służył do oszacowania strumienia fotonów docierających do badanej warstwy organicznej. Próbkę oświetlana była przez otwór o promieniu 1 mm - ograniczający obszar aktywny - wykonany w płytce teflonowej służącej do jej zamocowania. Próbkę wraz ze wspornikiem umieszczono w czernionej od wewnątrz, ekranowanej elektrycznie komorze i łączono z elektrometrem (Keithley typ 614) oraz zasilaczem napięcia stałego (Cobrabid Opole KB-6118) tworząc klasyczny, szeregowy ob-

wód pomiarowy prądu elektrycznego. Elektrometr współpracował z miernikiem (Gwinstek GDM-8246) zaopatrzonym w wyjście RS232, co umożliwiała digitalizację danych pomiarowych za pośrednictwem programu LabView.

W celu oszacowania gęstości fotoprądu korzystano ze wzoru:

$$j = \frac{i}{S}, \quad (5.3.1)$$

gdzie  $i$  oznacza wartość natężenia fotoprądu zmierzoną elektrometrem, a  $S$  oznacza przekrój poprzeczny ograniczający obszar aktywny próbki.

W trakcie pomiarów magnetycznych, komora, w której znajdowała się próbka, była umiejscowiona pomiędzy nabiegunnikami elektromagnesu, zasilanego prądem stałym (zasilacz Delta Elektronika SM300-10D). Pole magnetyczne było przykładane równoległe do płaszczyzny próbki. Indukcję pola magnetycznego mierzono za pomocą sondy Halla współpracującej z miernikiem Wuntronics Koshava 5, umieszczonej w bezpośredniej bliskości próbki.

Efekt magnetyczny na fotoprądzie (tzw. magnetofotoprąd, sygnał MPC) został zdefiniowany jako względna zmiana gęstości fotoprądu będącej funkcją pola magnetycznego przykładanego do próbki. W rezultacie wartość sygnału MPC wyznaczano ze wzoru:

$$MPC = \frac{j(B) - j(0)}{j(0)}, \quad (5.3.2)$$

gdzie  $j(B)$  i  $j(0)$  oznaczają gęstości fotoprądu, odpowiednio w obecności i bez zewnętrznego pola magnetycznego. Schemat blokowy aparatury pomiarowej przedstawiono na rysunku 5.3.1.

Podczas konstruowania układu pomiarowego szczególną wagę przyłożono do zmniejszenia niepożądanego wpływu pola magnetycznego na pracę wrażliwych elementów układu pomiarowego (np. przez zastosowanie odpowiednio dużej odległości pomiędzy szczeliną monochromatora a miejscem, w którym znajduje się elektromagnes).

### 5.3.3. Pomiary elektromodulowanej fotoluminescencji

Przedstawiona na rysunku 5.3.2 aparatura pomiarowa, służąca do wyznaczenia wpływu pola elektrycznego na fotoluminescencję (EML) badanych układów dwuskładnikowych typu donor elektronu - akceptor elektronu, składała się z zasilanej zasilaczem stabilizowanym lampy wyładowczej, układu optycznego i elektrycznego układu pomiarowego. Strumień fotonów z lampy wyładowczej (lampa rtęciowa lub ksenonowa), po

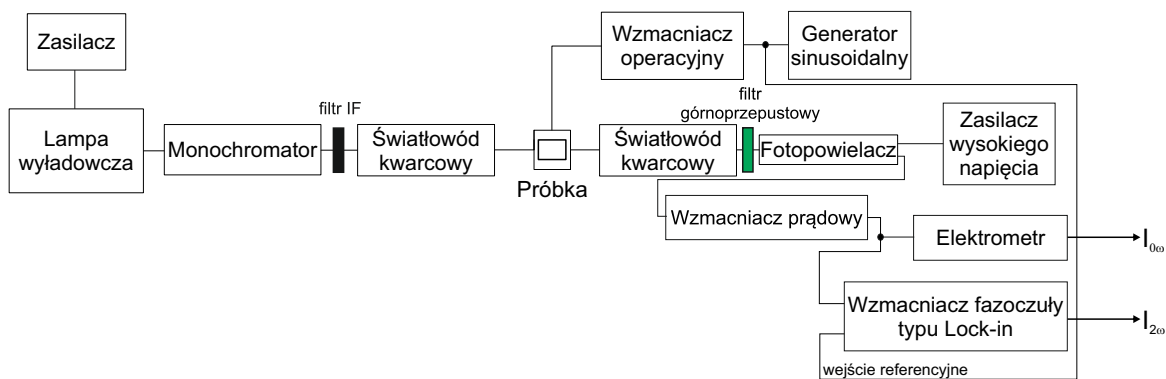
przejściu przez monochromator pryzmatyczny (SPM-2 Zeiss) i filtr interferencyjny IF (Edmund Optics lub Zeiss Jena) kierowany był światłowodem kwarcowym na próbkę, w której wywoływał fotoluminescencję. Światło emitowane przez próbkę docierało do kolejnego, tzw. zbierającego światłowodu kwarcowego, ustawionego pod kątem około  $27^\circ$  względem kierunku wiązki światła wzbudzającego próbkę, a następnie do fotopowielacza (EMI, 9863QB). Opisana konfiguracja wraz z układem filtrów górnoprzepustowych, zamontowanym przed „okiem” fotopowielacza (tabela 5.2), miała na celu skuteczne odcięcie światła wzbudzającego próbkę. Źródło napięcia polaryzującego fotopowielacz stanowił zasilacz wysokiego napięcia (Stanford Research Systems PS 325).

Elektromodulację fotoluminescencji badanej próbki wywoływało przemienne w czasie pole elektryczne:

$$F(t) = F_0 \sin(\omega t). \quad (5.3.3)$$

Pole to generowano przykładając do elektrod próbki sinusoidalnie zmienne napięcie o typowej częstotliwości,  $\omega = \frac{2\pi}{T} = 175 \text{ Hz}$ , przy czym  $T$  oznacza okres zmian. Źródłem napięcia był generator sinusoidalny (TTi TG2000) sterujący wzmacniaczem operacyjnym (Zopan PO-27), który umożliwiał osiągnięcie wymaganej wartości skutecznej pola elektrycznego. W trakcie pomiarów rejestrowano składowe Fouriera odpowiedzi próbki. W tym celu, zastosowano technikę detekcji fazoczułej, która ze względu na wysoką czułość ( $\sim 10^{-5}$ ), doskonale sprawdza się przy rejestracji słabych i mocno zaszumionych sygnałów. Pomiar stałej składowej Fouriera natężenia luminescencji,  $I_{0\omega}$ , odbywał się za pomocą elektrometru (Keithley 2000). Druga harmoniczna składowej przemiennej natężenia badanej fotoluminescencji  $I_{2\omega}$  mierzona była detektorem fazoczułym typu lock-in (Princeton Applied Research 5210). Do wejścia referencyjnego wzmacniacza lock-in przykładano sygnał zgodny w fazie z polem elektrycznym przyłożonym do próbki. Pomiar wykonywano po czasie niezbędnym do osiągnięcia stanu ustalonego, który był równy kilku (3–5) stałym czasowym wzmacniacza lock-in. Sygnał na wyjściu wzmacniacza lock-in był następnie próbkowany, przy czym liczba odczytów (200–2500) zależała od ustawionej na detektorze fazoczułym stałej czasowej. W końcowym etapie pomiarów przy wsparciu środowiska LabView uśrednione wartości sygnału były gromadzone w pamięci komputera. Wykorzystując taki układ pomiarowy, rejestrowano drugą harmoniczną sygnału elektromodulowanej fotoluminescencji opisaną wzorem:

$$(2\omega) EML = \frac{I_{2\omega}}{I_{0\omega}}. \quad (5.3.4)$$

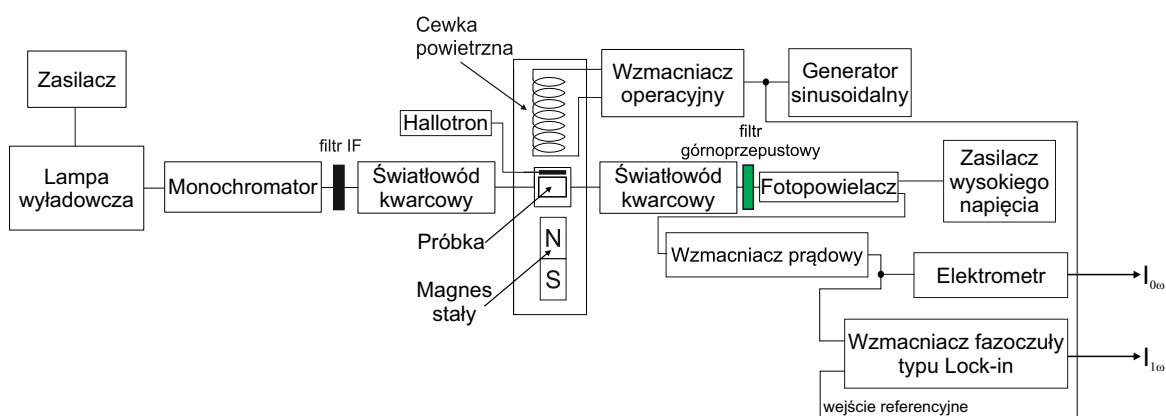


Rysunek 5.3.2. Schemat blokowy układu do pomiaru elektromodulowanej fotoluminescencji

Szczegółowy opis metodyki pomiarów EML zawiera między innymi praca [78].

### 5.3.4. Pomiary magnetomodulowanej fotoluminescencji

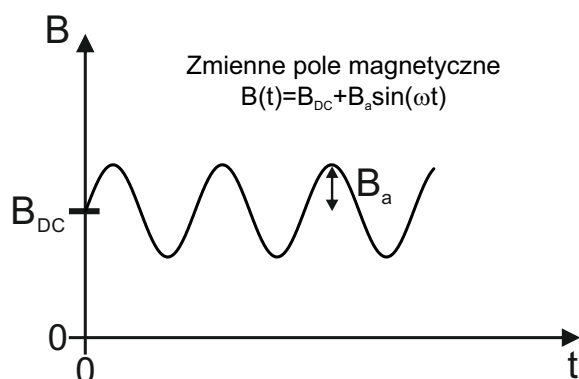
Na rysunku 5.3.3 przedstawiono schemat blokowy układu służącego do pomiaru magnetomodulowanej fotoluminescencji (MPL). Układ ten jest bardzo podobny do układu przedstawionego na rysunku 5.3.2. Różnicę stanowi umieszczenie próbki w polu magnetycznym, którego źródłem jest zarówno neodymowy magnes stały, jak i cewka powietrzna. Cewka ta była podłączona do wzmacniacza operacyjnego (P334 36V-1.5A), sterowanego generatorem sinusoidalnym (TTi TG2000). Cewkę zaopatrzono w układ chłodzenia wodnego. Wartość indukcji generowanego pola magnetycznego (pole stałe i przemienne) była mierzona przy użyciu sondy wykorzystującej efekt Halla (SS94A2), znajdującej się w komorze z próbką.



Rysunek 5.3.3. Schemat blokowy układu do pomiaru magnetomodulowanej fotoluminescencji



Wpływ pola magnetycznego na fotoluminescencję (MPL) badanych układów molekularnych był niewielki, dlatego do zbadania tego efektu wykorzystano technikę detekcji fazoczułej, stosując tzw. metodę różniczkową [122, 123]. Metoda ta polega na pomiarze pierwszej harmonicznej natężenia sygnału,  $I_{1\omega}$ , w obecności zewnętrznego pola magnetycznego zawierającego zarówno składową stałą  $B_{DC}$ , jak i składową zmienną  $B_{AC} = B_a \sin(\omega t)$  (rysunek 5.3.4). Składową zmienną kształtowało napięcie z generatora sinusoidalnego o częstotliwości z zakresu (0.5 – 2) Hz, podawane na cewkę i jednocześnie bez przesunięcia fazowego na wejście referencyjne wzmacniacza lock-in.



Rysunek 5.3.4. Zewnętrzne pole magnetyczne przykładane do próbki, z zaznaczoną głębokością modulacji pola magnetycznego  $B_a$

Pole magnetyczne, zawierające dwie składowe można wyrazić wzorem:

$$B(t) = B_{DC} + B_a \sin(\omega t). \quad (5.3.5)$$

Wówczas natężenie badanej w zmiennym polu magnetycznym fluorescencji można rozwinąć w szereg Fouriera w sposób następujący:

$$I_{FL} = I(t) = I_{0\omega} + I_{1\omega} \sin(\omega t) + \dots, \quad (5.3.6)$$

$$I(t) = I_{0\omega} + \Delta I = I_{0\omega} + \left( \frac{dI}{dB} \right)_{B_{DC}} \cdot B_{AC} = I_{0\omega} + \left( \frac{dI}{dB} \right)_{B_{DC}} \cdot B_a \sin(\omega t). \quad (5.3.7)$$

We wzorze (5.3.7) iloczyn pochodnej natężenia fotoluminescencji  $\left( \frac{dI}{dB} \right)_{B_{DC}}$  przy stałym polu magnetycznym  $B_{DC}$  i amplitudy zmiennego w czasie pola magnetycznego  $B_a$  określa wartość skuteczną sygnału wyjściowego ze wzmacniacza fazoczułego

$$I_{1\omega\text{RMS}} = \left( \frac{dI}{dB} \right)_{B_{\text{DC}}} \cdot B_a \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (5.3.8)$$

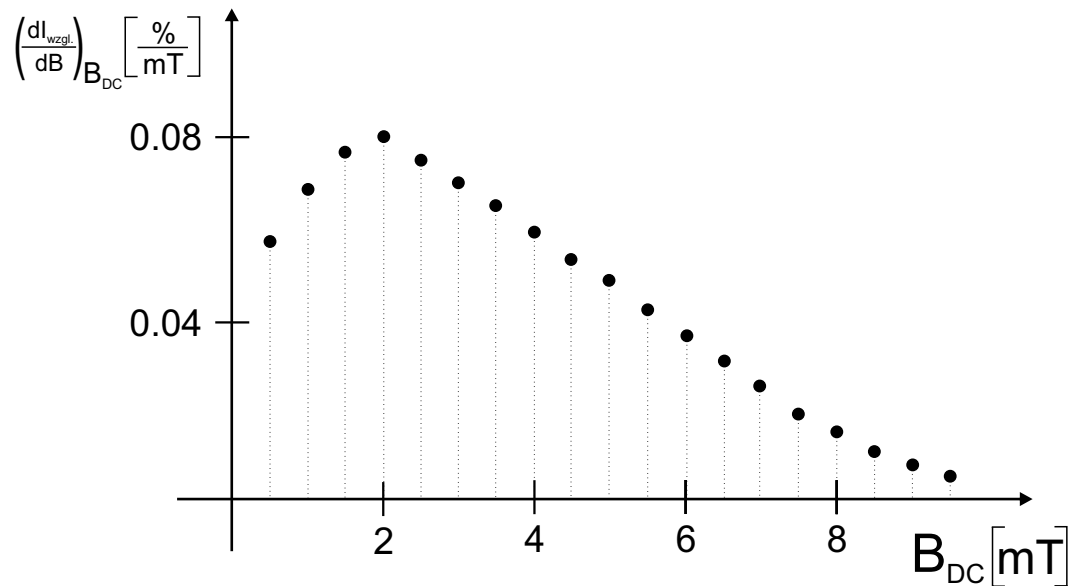
Stąd otrzymuje się wzór na pochodną natężenia fotoluminescencji przy stałym polu magnetycznym:

$$\left( \frac{dI}{dB} \right)_{B_{\text{DC}}} = \frac{I_{1\omega\text{RMS}}}{B_a\text{RMS}}. \quad (5.3.9)$$

Względną wartość pochodnej natężenia fotoluminescencji wyznacza się dzieląc wartość wyrażenia (5.3.9) przez wartość zerowej składowej Fouriera natężenia fotoluminescencji  $I_{0\omega}$ :

$$\left( \frac{dI_{\text{wzgl.}}}{dB} \right)_{B_{\text{DC}}} = \frac{I_{1\omega\text{RMS}}}{I_{0\omega} B_a\text{RMS}}. \quad (5.3.10)$$

Wyznaczone w taki sposób wyniki pomiaru dla różnych pól  $B_{\text{DC}}$  można przedstawić w postaci wykresu przedstawionego na rysunku 5.3.5.



Rysunek 5.3.5. Przykładowe wyniki eksperymentalne dla układu m-MTDATA:BCP. Wykres przedstawia względną wartość pochodnej natężenia fotoluminescencji w funkcji stałego zewnętrznego pola magnetycznego

W pomiarach magnetomodulowanej fotoluminescencji (MPL) stałe pole magnetyczne wzrastało w sposób krokowy:

$$B_{DC_i} = \Delta B_{DC_i} + B_{DC_{i-1}}. \quad (5.3.11)$$

Cakowitą zmianę natężenia fotoluminescencji (sygnał MPL) można wyrazić w postaci sumy zmian sygnału pomiędzy kolejnymi krokami pomiarowymi:

$$MPL(B_{DC}) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{dI_{wzgl.}}{dB} \right) \Big|_{B_{DC_i}} \cdot \Delta B_{DC_i}. \quad (5.3.12)$$

Tablica 5.2. Tabela wykorzystanych filtrów interferencyjnych (IF) oraz filtrów odcinających (górnoprzepustowych). Grubość pojedynczego filtra odcinającego wynosiła 3 mm

Pomiar	Badane układy	$\lambda_{wzb}$ [nm]	Filtr IF	Filtry odcinające
EML	m – MTDATA : BPhen	313	313	2 × GG495, 2 × OG515
	m – MTDATA : BCP	313, 365	313, 365	1 × 3 – 72, 1 × GG5, 2 × GG7
	2TNATA : BCP	313	313	2 × OG515, 2 × OG530
MPL	m – MTDATA : BPhen	313	313	2 × GG495, 2 × OG515
	m – MTDATA : BCP	313	313	4 × GG7
	2TNATA : BCP	313	313	2 × OG515, 2 × OG530

### 5.3.5. Wyznaczanie długości drogi dyfuzji ekscytonów

#### 5.3.5.1. Metoda fotoprądowa

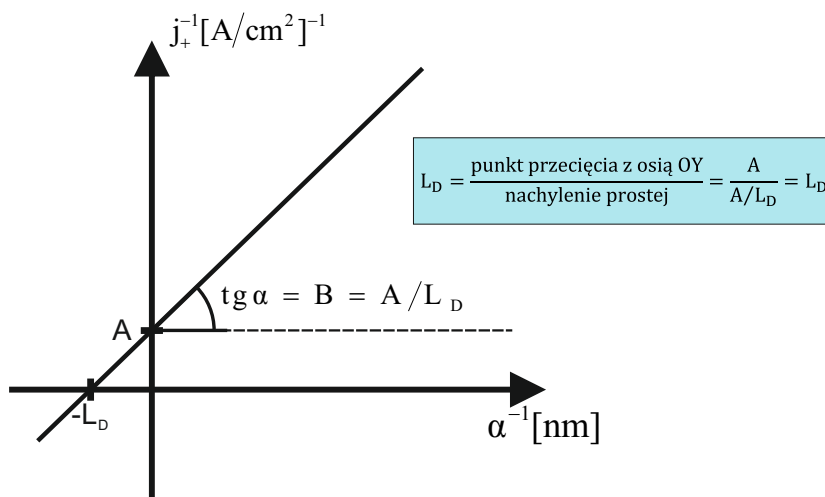
Do wyznaczenia długości drogi dyfuzji ekscytonów metodą fotoprądową wykorzystano układ pomiarowy przedstawiony na rysunku 5.3.1. Próbki miały strukturę kanapkową, podłoże kwarcowe/ $Al_1$ /warstwa organiczna/ $Al_2$ , przy czym oświetlana była elektroda spolaryzowana dodatnio.

Niezbędnym warunkiem stosowalności metody fotoprądowej do wyznaczenia długości drogi dyfuzji ekscytonów w materiałach organicznych jest proporcjonalność mierzonego prądu iniekcyjnego w stosunku do współczynnika absorpcji,  $j_+ \propto \alpha$ . Sytuację tę można osiągnąć dla warunku,  $\alpha L_D < 1$ . Wówczas, zależność fotoprądu w funkcji długości fali światła wzbudzającego powinna odtwarzać widmo absorpcji (patrz punkt 3.1.2.1 - iniekcja ekscytonowa). W takiej sytuacji, zależność gęstości fotoprądu od współczynnika absorpcji światła możemy zapisać w postaci:

$$j_+^{-1} = A + B \cdot \alpha^{-1} \quad (5.3.13)$$



gdzie  $A = \left(1 + \frac{V_D}{V}\right) (e\Phi_0\xi\varphi_0)^{-1}$ ,  $B = A \cdot L_D^{-1}$ . W rezultacie, sporządzając wykres  $j_+^{-1}$  w funkcji odwrotności współczynnika absorpcji  $\alpha^{-1}$  otrzymuje się linię prostą. Długość drogi dyfuzji ekscytonów jest wówczas stosunkiem rzędnej punktu przecięcia z osią OY i nachylenia prostej (patrz rysunek 5.3.6).



Rysunek 5.3.6. Sposób wyznaczania długości drogi dyfuzji ekscytonów metodą pomiaru fotoprądu

### 5.3.5.2. Metoda wygaszania fotoluminescencji

W celu wyznaczenia wartości długości drogi dyfuzji ekscytonów, oprócz metody fotoprądowej wykorzystano metodę wygaszania fotoluminescencji (SR-PLQ, spectrally resolved photoluminescence quenching) [124]. W metodzie tej, nazywanej również fotoluminescencyjną lub optyczną, natężenie fotoluminescencji zbieranej z powierzchni swobodnej warstwy emitera lub z tej warstwy pokrytej cienką warstwą materiału odbijającego ekscytony jest porównywane z natężeniem fotoluminescencji próbki z naniesioną cienką warstwą materiału wygaszającego ekscytony. Schemat budowy zastosowanych w doświadczeniu próbek został przedstawiony na rysunku 5.3.7. Warstwy te wytwarzano metodą próżniowego naparowania, przy czym warstwę wygaszacza stanowiła cienka warstwa fullereny  $C_{60}$  o grubości około 5 nm charakteryzująca się małą szerokością energetycznej przerwy zabronionej.

Stosunek natężenia fotoluminescencji próbki bez wygaszacza ( $PL_{free}$ ) do natężenia fotoluminescencji warstwy z materiałem wygaszającym ( $PL_Q$ ) jest współczynnikiem wygaszania określonym wyrażeniem:

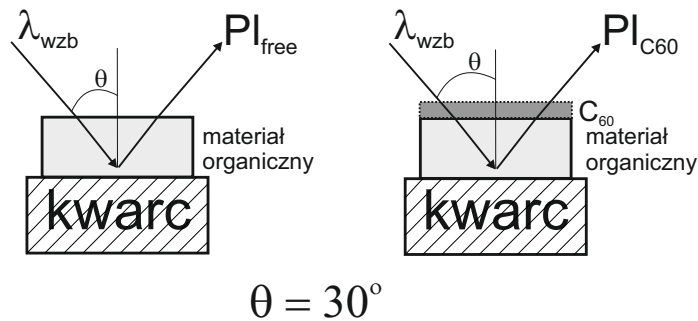


$$\chi(\alpha) = \frac{PL_{\text{free}}(\alpha)}{PL_{\text{Q}}(\alpha)} = \frac{\int_0^\infty n_{\text{free}}(x, \alpha) dx}{\int_0^\infty n_{\text{Q}}(x, \alpha) dx}, \quad (5.3.14)$$

gdzie  $n_{\text{free}}(x, \alpha)$  oznacza koncentrację ekscytonów w warstwie bez wygaszacza, podczas gdy  $n_{\text{Q}}(x, \alpha)$  oznacza koncentrację ekscytonów w próbce pokrytej cienką warstwą wygaszacza. Korzystając z jednowymiarowego równania dyfuzji ekscytonów oraz równania (5.3.14), wzór na współczynnik wygaszania można zapisać w postaci

$$\chi(\alpha) = \frac{\alpha(\lambda) L_{\text{D}}}{\cos\Theta} + 1 = \alpha'(\lambda) L_{\text{D}} + 1, \quad (5.3.15)$$

gdzie  $\alpha'(\lambda) = \frac{\alpha}{\cos\Theta}$ .



Rysunek 5.3.7. Diagram budowy próbek użytych do wyznaczenia długości drogi dyfuzji ekscytonów metodą SR-PLQ

W pracy przeprowadzono pomiary widm wzbudzeniowych fotoluminescencji zarówno  $PL_{\text{free}}$ , jak i  $PL_{\text{Q}}$  oraz na ich podstawie, z nachylenia wykresu  $\chi = f(\alpha')$  wyznaczono długość drogi dyfuzji ekscytonów. Należy wspomnieć, iż metodę tę można stosować, o ile długozasięgowy transfer energii pomiędzy warstwą organiczną a warstwą wygaszacza można zaniedbać w warunkach eksperymentalnych. Warunek ten można uznać za spełniony, ponieważ wyznaczona długość drogi dyfuzji ekscytonów singletowych jest co najmniej kilka razy większa od typowej wartości promienia Förstera (1–4) nm.

Długość drogi dyfuzji ekscytonów można wyznaczyć stosując jeszcze inny sposób, z wykorzystaniem wyników pomiarów wygaszania fotoluminescencji. W podejściu tym, które pierwotnie było wykorzystane do wyznaczenia dynamiki ekscytonów singletowych w naporowanych warstwach  $\text{Alq}_3$  i TPD [125, 126], rozpatruje się jednowymiarowe równanie dyfuzji ekscytonów dla odpowiednich warunków brzegowych. Warunki te dotyczą grubości stosowanej warstwy organicznej oraz skończonej wartości szybkości wygaszania ekscytonów na powierzchni granicznej. Względną liczbę ekscytonów, które zostają

wygaszone na powierzchni warstwy organicznej można oszacować wówczas na podstawie wzoru [36]:

$$\frac{\Delta n}{n} = [L_D / (L_a + L_D)] [V / (V + V_D)]. \quad (5.3.16)$$

Należy jednak zaznaczyć, że wzór (5.3.16) jest słuszny, gdy spełniony jest warunek  $L_a \gg L_Q$ , przy czym  $L_Q$  oznacza tutaj tzw. głębokość strefy wygaszania ekscytonów, czyli obszaru w którym każdy wygenerowany ekscyton zaniknie przed jego opuszczeniem [127]. Zasadniczo, stosunek  $\Delta n/n$  ze wzoru (5.3.16) można wyznaczyć eksperymentalnie jako względne wygaszenie fotoluminescencji,  $(PL_{\text{free}} - PL_Q) / PL_{\text{free}}$ . Jeśli głębokość penetracji światła wzbudzającego  $L_a$  jest porównywalna lub większa od długości drogi dyfuzji ekscytonów, to:

$$\left( \frac{PL_{\text{free}} - PL_Q}{PL_{\text{free}}} \right)^{-1} = A + B \cdot L_a, \quad (5.3.17)$$

gdzie  $A = (1 + V_D/V)$ ,  $B = A \cdot L_D^{-1}$ . Jak widać, wartość szybkości wygaszania ekscytonów na powierzchni ( $V$ ) i długość drogi dyfuzji ekscytonów można wyznaczyć ze stosunku rzędnej punktu przecięcia z osią OY i nachylenia prostej będącej wykresem zależności (5.3.17) wygaszania fotoluminescencji od głębokości penetracji światła wzbudzającego ( $L_a = 1/\alpha'$ ). Co ciekawe, zaprezentowany sposób wyznaczenia długości drogi dyfuzji ekscytonów podobny jest do zastosowanego w metodzie wykorzystującej pomiar fotoprądu, opisanej wzorem (5.3.13). Procedura ta umożliwia wyznaczenie wartości szybkości wygaszania ekscytonów na powierzchni  $V$ , w przeciwieństwie do podejścia opartego na wzorze (5.3.15) [124].



# Rozdział 6

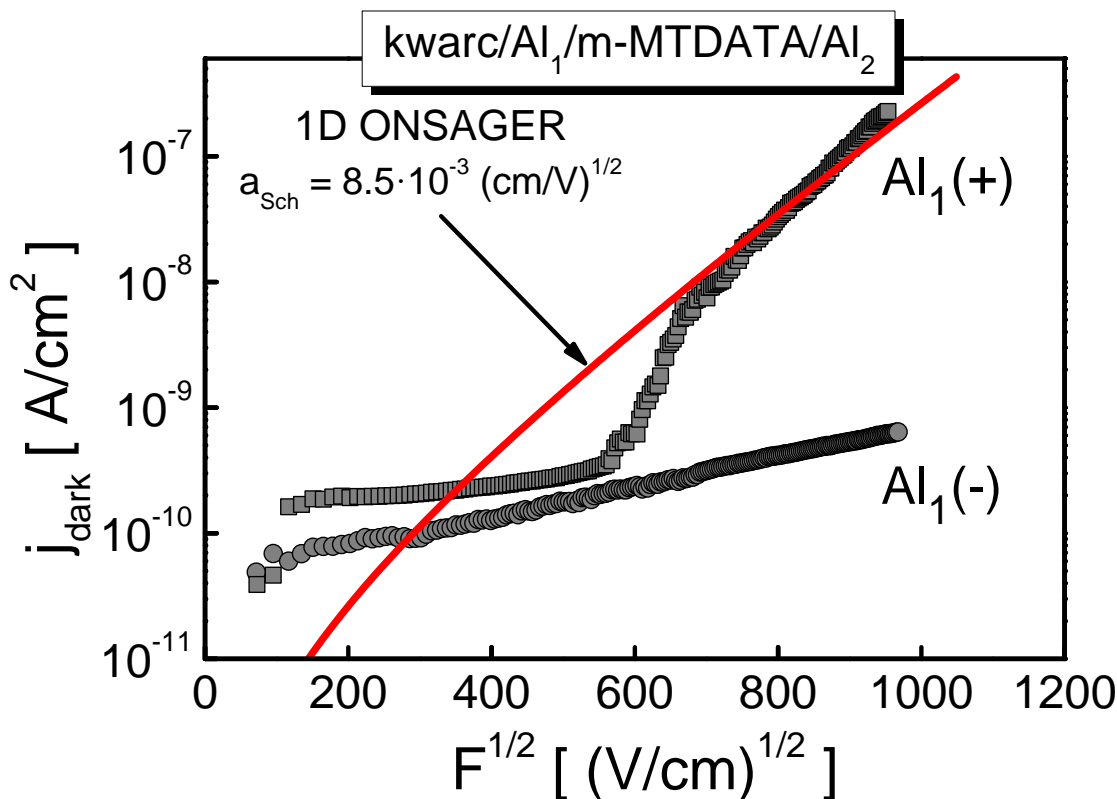
## Wyniki pomiarów i ich analiza

### 6.1. Fotoprądy i magnetofotoprądy w układach jednoskładnikowych

#### 6.1.1. Przewodnictwo ciemne

Na wstępie należy zaznaczyć, iż m-MTDATA podobnie jak 2TNATA oraz TPD wykazują głównie przewodnictwo dziurowe i zgodnie z dotychczasową wiedzą wartości ruchliwości elektronów w czystych warstwach tych materiałów nie były dotychczas wyznaczone. Na rysunku 6.1.1 przedstawiono typowy wykres gęstości prądu ciemnego,  $j_{\text{dark}}$  w funkcji  $F^{1/2}$ , wyznaczony dla dwóch różnych polaryzacji elektrody podłożowej w układzie podłoże kwarcowe/ $\text{Al}_1$ /m-MTDATA/ $\text{Al}_2$ . Jak łatwo zauważyć, charakter obu zależności jest raczej niejednoznaczny. O ile w zakresie niskiego pola elektrycznego zachowanie krzywych jest podobne (z nieco odmiennymi wartościami gęstości prądu), o tyle w wyższych polach,  $F^{1/2} > 600 \text{ (V/cm)}^{1/2}$ , krzywe stają się wyraźnie asymetryczne. W tym zakresie gęstości prądu ciemnego różnią się o 2–3 rzędy wielkości i dodatkowo krzywa otrzymana przy dodatniej polaryzacji oświetlanej elektrody podłożowej próbki dla  $\text{Al}_1(+)$  ma charakter typu Schottky’ego. Wskazuje to na mechanizm iniekcji nośników ładunku do materiału molekularnego, zgodny z jednowymiarowym modelem Onsagera. Wyznaczona eksperymentalnie wartość współczynnika Schottky’ego,  $a_{\text{Sch}} = (8-9) \cdot 10^{-3} \text{ (cm/V)}^{1/2}$ , zgadza się z wartością wyznaczoną teoretycznie, tj.  $8.5 \cdot 10^{-3} \text{ (cm/V)}^{1/2}$ , obliczoną ze wzoru (3.1.40), ze stałą dielektryczną  $\epsilon_r = 3$ . W celu porównania, kolorem czerwonym naniesiono krzywą teoretyczną, obliczoną ze wzoru (3.1.41), ze współczynnikiem  $A_{\text{Ons}} = 1.7 \cdot 10^{-15} \text{ Acm}^{-2} \text{ (V/cm)}^{-3/4}$ .

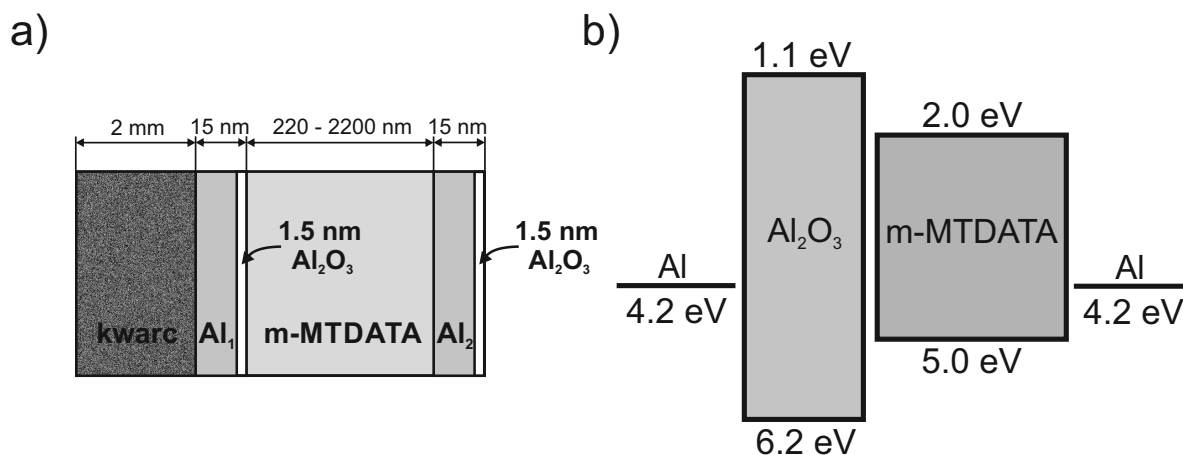




Rysunek 6.1.1. Zależność prądu ciemnego ( $j_{\text{dark}}$ ) od przyłożonego pola elektrycznego w układzie kwarc/ $\text{Al}_1$ /m-MTDATA/ $\text{Al}_2$  (grubość warstwy m-MTDATA  $d = 220$  nm). Ciągną linią czerwoną naniesiono krzywą teoretyczną, wyznaczoną na podstawie jednowymiarowego modelu Onsagera, ze współczynnikiem Schottky'ego  $a_{\text{Sch}} = 8.5 \cdot 10^{-3} (\text{cm/V})^{1/2}$

Zachowanie się obu ciemnych prądów jest odzwierciedleniem wyniku, który został zaprezentowany w pracy [128], w analogicznym układzie, z wykorzystaniem próżniowo naporowanej warstwy TPD. Widoczna asymetria może być wynikiem utleniania się elektrody podłożowej, które ma miejsce w trakcie wytwarzania próbek (rysunek 6.1.2). Wiadomym jest, iż w materiale charakteryzującym się przewodnictwem dziurowym, wielkość prądu elektrycznego może być w przybliżeniu równa  $j_{\text{exp}} \cong j_{\text{h}} - j_{\text{VR}}$ , przy czym  $j_{\text{h}}$  oznacza wkład do prądu elektrycznego wynikający ze wstrzyknięcia dziur do materiału molekularnego, a  $j_{\text{VR}}$  oznacza prąd związany z rekombinacją objętościową dwóch nośników ładunku. W sytuacji, gdy dodatnio spolaryzowana jest elektroda podłożowa  $\text{Al}_1(+)$ , emisja termiczna elektronów z katody  $\text{Al}_2(-)$  jest bardzo słaba ze względu na dość wysoką barierę potencjału (około 2.2 eV) dla iniekcji elektronu z metalu do m-MTDATA (patrz rysunek 6.1.2b). Zatem, w powyższej sytuacji prąd rekombinacyjny należałoby zaniedbać,  $j_{\text{VR}} \approx 0$ , a zarejestrowany prąd elektryczny przy-

pisać iniekcji dziur przez anodę  $Al_1(+)$ ,  $j_{exp} \approx j_h$ . W przypadku prądu ciemnego mierzonego w układzie ze spolaryzowaną ujemnie elektrodą podłożową  $Al_1(-)$ , obecność cienkiej warstwy  $Al_2O_3$  (szerokość pasma wzbronionego ma wartość około 5.1 eV [129]) przyczynia się do „wyrównania” poziomu Fermiego metalu z poziomem LUMO w m-MTDATA [129]. To z kolei, w wyniku tunelowania przez warstwę  $Al_2O_3$ , znacznie zwiększa gęstość elektronową w próbce i wpływa na wzrost szybkości rekombinacji elektron-dziura, co skutkuje znacznym spadkiem prądu ciemnego.

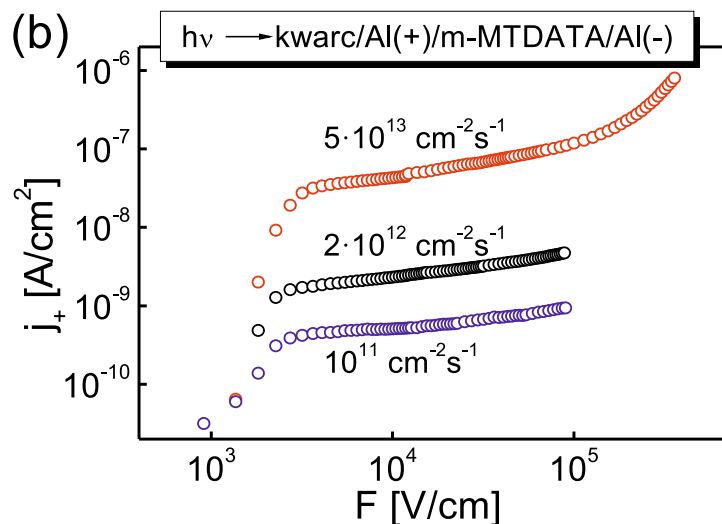
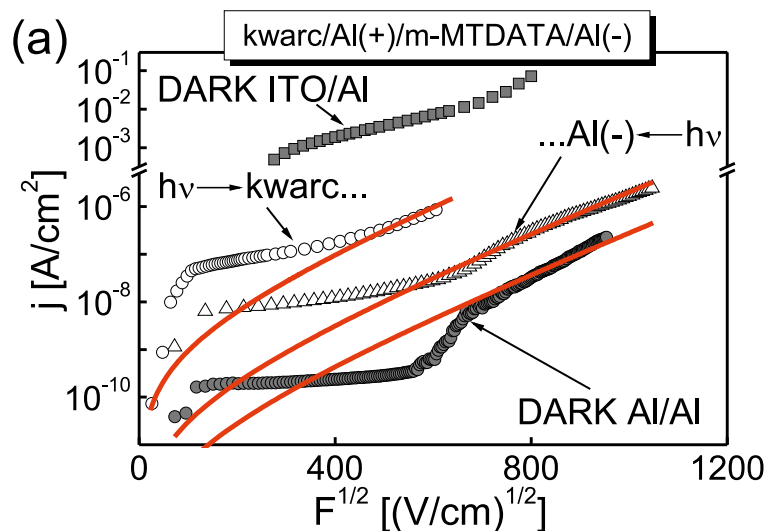


Rysunek 6.1.2. Rysunek poglądowy próbki (a) oraz poziomy energii poszczególnych materiałów układu Al/ $Al_2O_3$ /m-MTDATA/Al (b)

## 6.1.2. Fotoprzewodnictwo

### 6.1.2.1. Dysocjacja ekscytonów na elektrodzie

Na rysunku 6.1.3 przedstawiono charakterystyki polowe zarówno prądów ciemnych, jak i fotoprądów. Jak wynika z rysunku 6.1.3a, w przypadku układów zaopatrzonych w półprzezroczyste elektrody Al, charakter krzywych jest raczej złożony. W niskich polach elektrycznych obserwuje się gwałtowny wzrost wartości mierzonego prądu, po czym następuje stosunkowo słaba zależność. W wyższych polach elektrycznych zachowanie prądów staje się typu Schottky’ego, co pozwala aproksymować punkty doświadczalne linią ciągłą, reprezentującą jednowymiarowy modelu Onsagera - wzór (3.1.41), ze współczynnikiem Schottky’ego,  $a_{Sch} = 8.5 \cdot 10^{-3} (\text{cm/V})^{1/2}$ . W przypadku fotoprądów, sytuację taką osiągnięto w wyniku oświetlania elektrody podłożowej dodatnio spolaryzowanej. Znaczny spadek fotoprądu mierzonego w układzie podłoże kwarcowe/ $Al(+)$ /m-MTDATA/ $Al(-)$   $\leftarrow h\nu$  (trójkąty), w stosunku do sygnału fotoprądu mierzonego w układzie  $h\nu \rightarrow$  podłoże kwarcowe/ $Al(+)$ /m-MTDATA/ $Al(-)$  (kółka), może



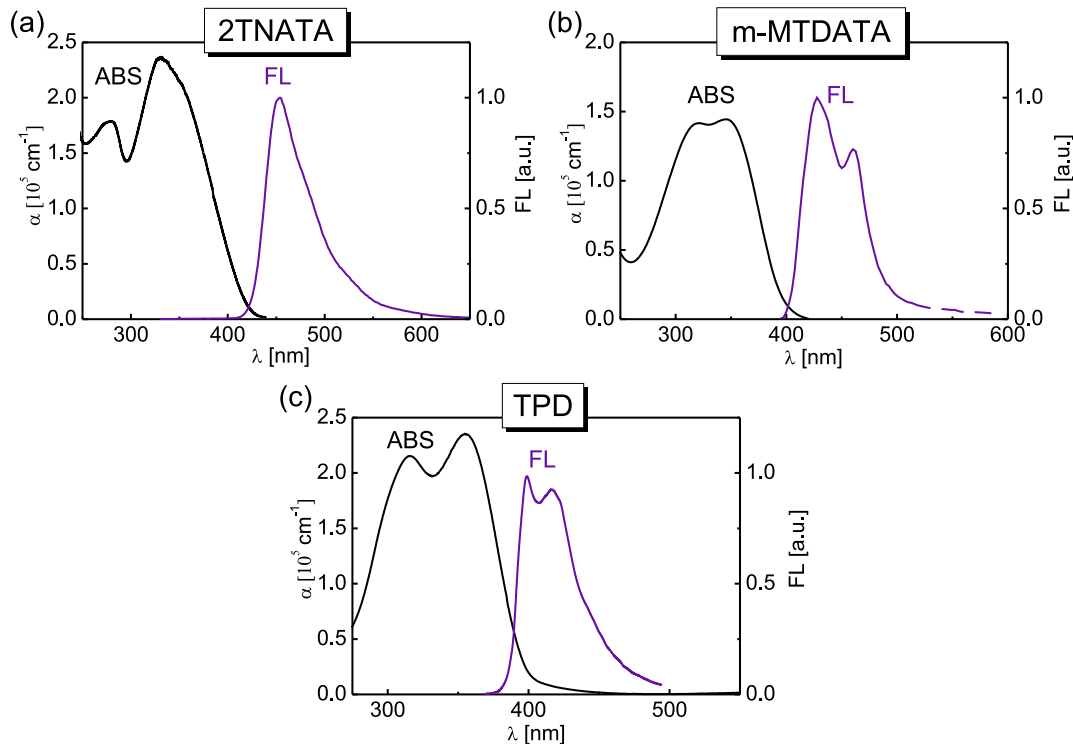
Rysunek 6.1.3. Charakterystyki polowe dla układu z warstwą m-MTDATA. Rysunek (a) - zależności  $j = f(F^{1/2})$ . Fotoprądy generowane w warunkach silnej absorpcji światła ( $\lambda_{wzb} = 350\text{nm}$ , co dla materiału m-MTDATA odpowiada głębokości penetracji światła,  $L_a = 60\text{nm}$ ) padającego na aluminiową elektrodę podłożową (otwarte kółka,  $d = 2200\text{nm}$ ) oraz w warunkach słabej absorpcji światła ( $\lambda_{wzb} = 385\text{nm}$ ,  $L_a = 400\text{nm}$ ) padającego na górną (niepodłożową) elektrodę (trójkąty,  $d = 220\text{nm}$ ). Ciągłymi liniami czerwonymi naniesiono krzywe teoretyczne, wyznaczone na podstawie jednowymiarowego modelu Onsagera, ze współczynnikiem Schottky'ego  $a_{Sch} = 8.5 \cdot 10^{-3} (\text{cm/V})^{1/2}$ . Dla porównania, naniesiono charakterystyki ciemnych prądów w układzie z elektrodami Al/Al (ciemne koła) oraz ITO/Al (ciemne kwadraty). Rysunek (b) - zależność gęstości fotoprądu w funkcji pola elektrycznego dla trzech wartości natężenia oświetlenia próbki o grubości  $d = 2200\text{nm}$  oraz przy długości fali światła wzbudzającego,  $\lambda_{wzb} = 350\text{nm}$

być wynikiem obecności warstwy pochłaniającej światło (tzw. efekt filtrowania). Jest to zgodne z założeniem, że wielkość fotoprądu jest proporcjonalna do wielkości strumienia fotonów docierających do złącza, Al(+)/m – MTDATA, wstrzykującego dziury do materiału molekularnego, czyli do koncentracji ekscytonów wygenerowanych w pobliżu złącza. Powyższe wydaje się być uzasadnione, kiedy spojrzeć również na rysunek 6.1.3b. Większe natężenie strumienia padających fotonów, prowadzi do większej koncentracji ekscytonów Frenkla docierających ruchem dyfuzyjnym do dodatnio spolaryzowanej elektrody Al, w wyniku czego obserwuje się ekscytonową iniekcję dziur, a więc wzrost gęstości fotoprądu. Z kolei kształt krzywych fotoprądowych przy zastosowanych wartościach natężenia strumienia fotonów jest zbliżony do kształtu charakterystyk ciemnych, co może sugerować, że rezerwuar nośników ładunku w pobliżu elektrody wstrzykującej nie jest wystarczający, żeby stanowić kontakt omowy. W celu potwierdzenia tej hipotezy oszacowano wartość koncentracji ładunku przestrzennego, wstrzykniętego bez udziału światła, w próbce zaopatrzonej w elektrody aluminiowe (zależność prądu ciemnego - rysunek 6.1.3a). Wartość koncentracji dziur  $n_h$  oszacowana ze wzoru,  $n_h = j_{\text{dark}}/e\mu_h F \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  ( $j_{\text{dark}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ,  $F = 6.4 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ ,  $\mu_h = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [130]), jest znacznie mniejsza niż gęstość nośników ładunku obliczona dla kondensatora płaskiego,  $n_c = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r F}{ed} \approx 8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Z kolei w układzie z elektrodą ITO, która stanowi z materiałem organicznym prawie idealny kontakt omowy, analogiczne obliczenia wykazały, iż oszacowana wartość koncentracji dziur,  $n_h \approx 6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  jest porównywalna z wartością koncentracji nośników ładunku, obliczoną dla kondensatora ( $n_c$ ). Ponadto, zależność ta spełnia prawo Motta-Gurneya,  $j_{\text{dark}} \propto U^2$ , dla prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym z płytkami pułapkami nośników ładunku [30]. Warto zaznaczyć, że obecność prądów fotowzmacnionych w układach Al/m-MTDATA można wykluczyć, gdyż prądy ciemne w tych układach nie są ograniczone ładunkiem przestrzennym.

### 6.1.2.2. Wyznaczanie długości drogi dyfuzji ekscytonów singletowych

Długości drogi dyfuzji ekscytonów wyznaczono dwoma metodami opisanymi w punktach 5.3.5.1 i 5.3.5.2, dla trzech pochodnych amin (2TNATA, m-MTDATA, TPD). Pierwsza metoda dotyczy pomiaru fotoprądu zarówno w warunkach stałoprądowych, jak i zmiennoprądowych z wykorzystaniem czopera przerywającego wiązkę światła z żądaną częstotliwością. Druga metoda stosowana była przy badaniu wygaszania fotoluminescencji. Zastosowanie obu metod do wyznaczenia długości drogi dyfuzji ekscytonów nie było przypadkowe, gdyż pozwoliło zidentyfikować stany wzbudzenia elektronowego w badanych związkach organicznych, co w kontekście interpretacji wyników dotyczących

efektów magnetycznych na fotoprzewodnictwie było działaniem niezwykle pożądanym.



Rysunek 6.1.4. Widma absorpcji (ABS) oraz unormowanej do jedności fluorescencji (FL) przy wzbudzeniu falą elektromagnetyczną o długości  $\lambda_{\text{wzb}} = 313 \text{ nm}$  dla 2TNATA (a), m-MTDATA (b) oraz TPD (c)

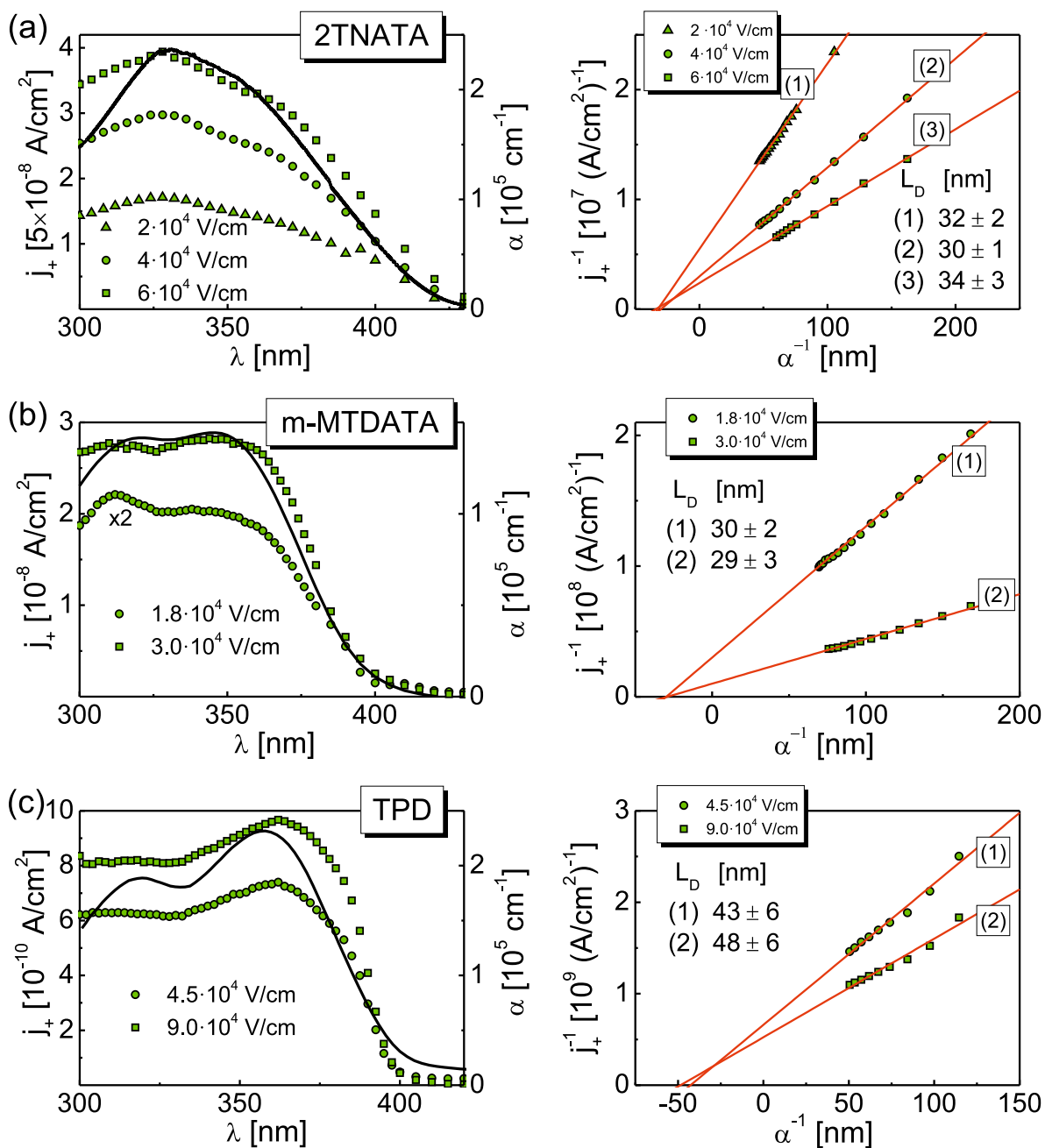
Na rysunku 6.1.4 przedstawiono widma absorpcji oraz fluorescencji badanych warstw. Jak można zauważyć, widma absorpcji warstw wykazują podwójną strukturę scharakteryzowaną przez dwa blisko siebie położone pasma. Są one usytuowane przy długościach fal 280 nm i 330 nm (2TNATA), 320 nm i 345 nm (m-MTDATA) oraz 316 nm i 355 nm (TPD). Należy zaznaczyć, iż opisany kształt widm absorpcji warstw 2TNATA i m-MTDATA został jakościowo zinterpretowany w pracach [131, 132] na gruncie teorii ekscytonów Frenkla. Uważa się, że widma te stanowią molekularny odpowiednik ekscytonowego rozszczepienia Dawydowa obserwowanego w kryształach molekularnych z komórką elementarną, w której występują oddziaływania rezonansowe pomiędzy molekułami nierównoważnymi translacyjnie. Potencjalna różnorodność replik wibracyjnych i składowych Dawydowa znajduje odzwierciedlenie w szerokich pasmach absorpcji warstw TPD i m-MTDATA, które uważa się za quasi-amorficzne [119, 133]. Ponadto, badane materiały wykazują względnie wysoką wartość współczynnika absorpcji w zakresie (300 - 350) nm, po czym powyżej tego zakresu odnotowuje się szybki spadek

absorpcji. Kształt widm określa zakres długości fal światła wzbudzającego w pomiarach przeprowadzanych w celu wyznaczenia długości drogi dyfuzji ekscytonów.

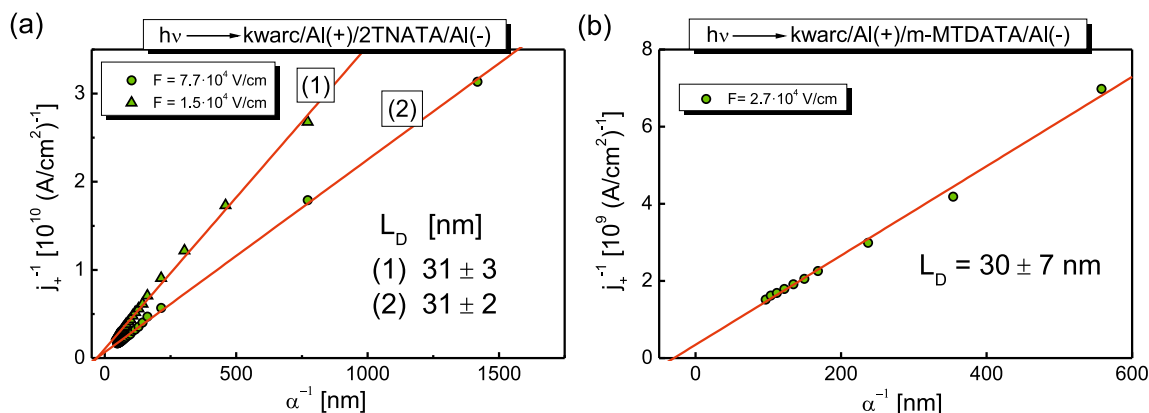
### Metoda fotoprądowa

Na rysunku 6.1.5 (lewa strona) widma gęstości fotoprądu, generowanego w wyniku oświetlenia dodatkowo spolaryzowanej elektrody Al, porównano z widmami absorpcji (linie ciągłe) poszczególnych materiałów. Należy zauważyć, iż wartość gęstości fotoprądu rośnie wraz z zewnętrznym polem elektrycznym, przy jednoczesnym zachowaniu symbatycznego charakteru krzywych względem widm absorpcji. W celu wyznaczenia długości drogi dyfuzji ekscytonów na podstawie wzoru (5.3.13), wykreślono zależności odwrotności gęstości fotoprądu od odwrotności współczynnika absorpcji dla badanych materiałów (rysunek 6.1.5, prawa strona). Wykorzystany do obliczeń zakres widmowy odpowiadał głębokości penetracji światła mniejszej niż grubość warstwy organicznej, przy czym warunek dotyczący grubości badanej warstwy w stosunku do długości drogi dyfuzji ekscytonu,  $d \gg L_D$ , był dobrze spełniony. Ze stosunku punktu przecięcia prostej z osią rzędnych i jej nachylenia wyznaczono średnie długości drogi dyfuzji ekscytonów ( $32 \pm 3$ ) nm, ( $30 \pm 3$ ) nm, ( $46 \pm 8$ ) nm, odpowiednio dla warstw 2TNATA, m-MTDATA oraz TPD, wykonując pomiary na kilku próbkach.

Interesujące jest porównanie powyższych wyników, z wynikami otrzymanymi w analogiczny sposób z wykorzystaniem modulacyjnej techniki pomiaru fotoprądu. W tej metodzie wiązka oświetlająca próbkę była przerywana mechanicznie z częstotliwością 60 Hz lub 725 Hz, natomiast sygnał fotoprądowy mierzony za pomocą detektora fazoczułego typu lock-in, był w zasadzie nieczuły na składową stałą sygnału związaną z występowaniem przewodnictwa ciemnego. Wzmacniacz fazoczuły jest również niewrażliwy na wszelkiego rodzaju sygnały, które nie są w fazie z sygnałem odniesienia, czyli szumy elektryczne próbki. Cechy te są niewątpliwie zaletą tej techniki, gdyż dają możliwość pomiaru niskich sygnałów fotoprądowych w zakresie słabej absorpcji badanego materiału, a więc uzyskanie szerszego zakresu symbatycznego widma mierzonego fotoprądu. Na rysunku 6.1.6 przedstawiono zależność  $j_+^{-1} = f(\alpha^{-1})$  uzyskaną z wykorzystaniem modulacyjnej techniki pomiaru fotoprądu i na jej podstawie wyznaczono średnią wartość długości drogi dyfuzji ekscytonów w 2TNATA ( $d = 31 \pm 3$  nm) i m-MTDATA ( $d = 30 \pm 7$  nm). Jak łatwo zauważyć, wartości te pozostają w zgodzie z wynikami otrzymanymi przy użyciu metody stałoprądowej.



Rysunek 6.1.5. Wykresy wykorzystane do wyznaczenia długości drogi dyfuzji ekscytacji metodą stałoprądową pomiaru fotoprądu. Lewa strona: widma gęstości fotoprądu przy oświetlaniu dodatnio spolaryzowanej elektrody ( $j_+$ ) dla materiału a) 2TNATA, b) m-MTDATA, c) TPD. Dla porównania, liniami ciągłymi zostały naniesione widma absorpcji poszczególnych związków chemicznych. Prawa strona: zależność odwrotności gęstości fotoprądu  $j_+^{-1}$  od odwrotności współczynnika absorpcji ( $\alpha^{-1}$ ) dla różnych grubości warstw: a) 2TNATA ( $d = 4000$  nm); b) m-MTDATA ( $d = 230$  nm (1),  $d = 1500$  nm (2)); c) TPD ( $d = 220$  nm). Wartości natężenia pola elektrycznego zostały podane na rysunku

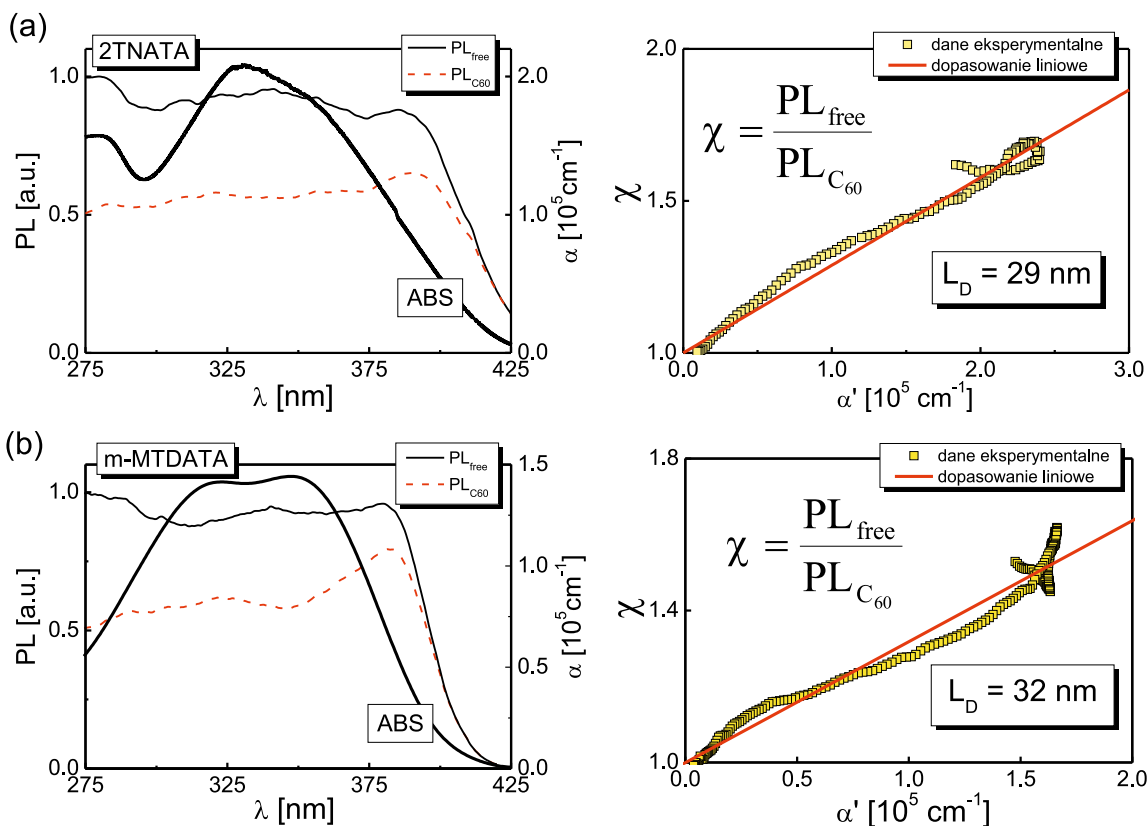


Rysunek 6.1.6. Wykresy wykorzystane do wyznaczenia długości drogi dyfuzji ekscytonów metodą pomiaru fotoprądu w warunkach przerywania światła z częstotliwością  $f = 725 \text{ Hz}$  (1),  $f = 60 \text{ Hz}$  (2) - 2TNATA oraz  $f = 60 \text{ Hz}$  - m-MTDATA. Zależność odwrotności gęstości fotoprądu  $j_+^{-1}$  od odwrotności współczynnika absorpcji ( $\alpha^{-1}$ ), w warunkach oświetlenia dodatnio spolaryzowanej elektrody podłożowej, dla warstw 2TNATA (a) o grubości  $d = 4000 \text{ nm}$  (1),  $d = 390 \text{ nm}$  (2) oraz m-MTDATA (b) o grubości  $d = 1500 \text{ nm}$ . Wartości natężenia stosowanego pola elektrycznego podano na rysunku

## Metoda SR-PLQ

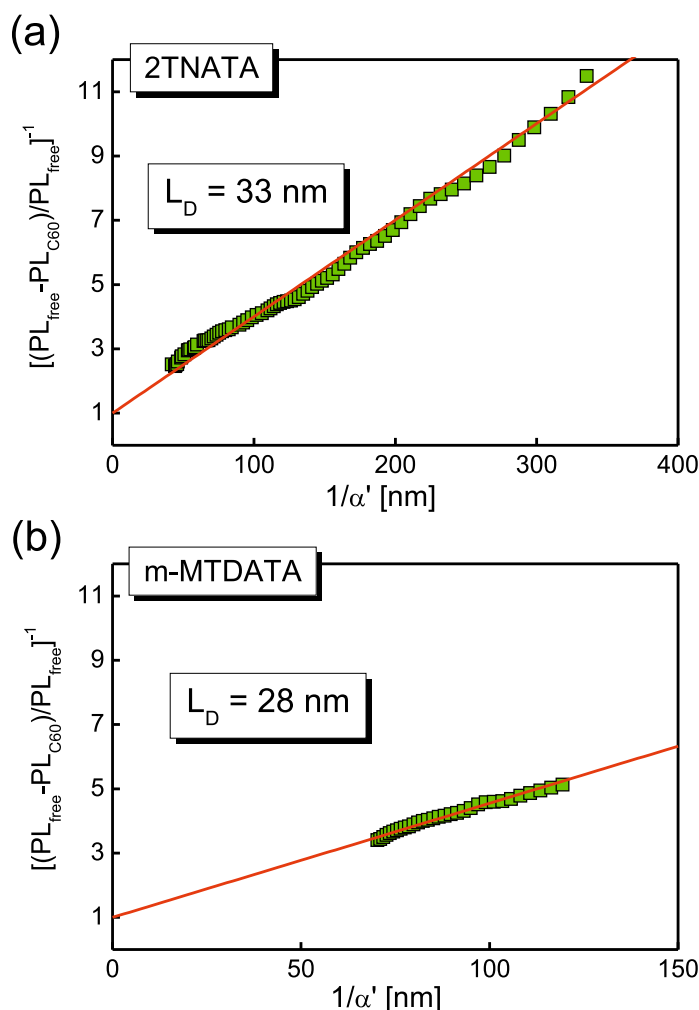
Na rysunku 6.1.7 przedstawiono wykresy wykorzystane do wyznaczenia długości drogi dyfuzji ekscytonów metodą wygaszania fotoluminescencji, która w badanych materiałach ma charakter fluorescencji [4, 47]. Po lewej stronie wykreślono zarówno widma wzbudzeniowe fluorescencji materiału organicznego w układzie bez warstwy wygaszacza (cienka linia ciągła), jak i z cienką warstwą wygaszającą ekscytony w postaci fullerenu  $C_{60}$  (cienka linia przerywana), dla materiałów 2TNATA (rysunek a) oraz m-MTDATA (rysunek b). Widma te dotyczą fotoluminescencji rejestrowanej przy długościach fal  $\lambda_{\text{PL}} = 460 \text{ nm}$  (2TNATA) oraz  $\lambda_{\text{PL}} = 450 \text{ nm}$  (m-MTDATA). Ponadto, dla porównania, grubszą linią ciągłą wykreślono widma absorpcji (ABS) obu materiałów. Duży spadek natężenia fotoluminescencji  $PL_{C_{60}}$  w stosunku do fotoluminescencji  $PL_{\text{free}}$  w zakresie silnej absorpcji światła wzbudzającego próbkę (tj. dla  $\lambda_{\text{wzb}} < \text{około } 380 \text{ nm}$ ) może sugerować wygaszanie znacznej liczby ekscytonów singletowych na złączu materiał organiczny/ $C_{60}$ , co z kolei umożliwia oszacowanie wartości długości drogi dyfuzji ekscytonów singletowych ze wzorów (5.3.14) i (5.3.15). Jak łatwo zauważyć, sporządzając wykres  $\chi = f(\alpha')$  wyznaczono na podstawie wzoru (5.3.15) długości drogi dyfuzji ekscytonów  $L_D$ , które wynoszą  $L_D = 29 \text{ nm}$  oraz  $L_D = 32 \text{ nm}$  odpowiednio dla materiału 2TNATA i m-MTDATA.





Rysunek 6.1.7. Wykresy wykorzystane do wyznaczenia długości drogi dyfuzji ekscytonów metodą wygaszania fotoluminescencji. Lewa strona: widma wzbudzeniowe fluorescencji mierzonej przy długości fali  $\lambda_{PL} = 460$  nm (a) oraz  $\lambda_{PL} = 450$  nm (b) zarówno dla próbki bez warstwy wygaszającej ( $PL_{free}$ , cienka linia ciągła), jak i pokrytej cienką warstwą (około 5 nm)  $C_{60}$  ( $PL_{C60}$ , cienka linia przerywana). Grubą linią ciągłą naniesiono widma absorpcji poszczególnych materiałów organicznych. Prawa strona: zależność współczynnika wygaszania ( $\chi = PL_{free}/PL_{C60}$ ) od współczynnika absorpcji ( $\alpha' = \alpha/\cos\theta$ ) wyznaczona dla materiału 2TNATA (a) i m-MTDATA (b)

W celu wyznaczenia długości drogi dyfuzji ekscytonów wykorzystano modele teoretyczne, które zakładają udział jednego rodzaju niskoenergetycznego, oscylacyjnie zrelaksowanego ekscytonu typu Frenkla. W modelu tym wkład wysokoenergetycznych ekscytonów (zwłaszcza tych ekscytonów, które w wyniku autojonizacji rozpadają się na pary związane elektron-dziura) jest pomijany, a więc nie ich energia powinna decydować o wynikach eksperymentu, lecz jedynie liniowy współczynnik absorpcji badanej warstwy. Dlatego też obecność charakterystycznej pętli (rysunek 6.1.7 prawa strona) sugeruje, iż te założenia nie zostały ściśle spełnione w ustalonych warunkach eksperymentu.



Rysunek 6.1.8. Zależność odwrotności wydajności wygaszania fotoluminescencji od odwrotności współczynnika absorpcji dla warstw a) 2TNATA ( $d = 400$  nm) i b) m-MTDATA ( $d = 300$  nm). Wartość długości drogi dyfuzji ekscytonów została wyznaczona w wyniku najlepszego dopasowania metodą regresji liniowej (czerwona linia ciągła), a następnie obliczona ze stosunku rzędnej punktu przecięcia z osią OY i nachylenia prostej

Na rysunku 6.1.8 przedstawiono zależności współczynnika wygaszania fotoluminescencji od odwrotności współczynnika absorpcji dla warstw 2TNATA (a) oraz m-MTDATA (b). Wyniki doświadczalne zostały następnie dopasowane linią prostą (linia ciągła), a następnie zgodnie ze wzorem (5.3.17), ze stosunku rzędnej punktu przecięcia z osią OY i nachylenia prostej obliczono długości drogi dyfuzji ekscytonów singletowych. Wartości te wyniosły  $L_D = 33$  nm oraz  $L_D = 28$  nm odpowiednio dla warstw 2TNATA i m-MTDATA. Należy zauważyć, że uzyskane wartości (dla próbek bez elektrod) pozostają w dobrej zgodności z wynikami pomiarów fotoprądowych (próbki zaopatrzone w elektrody aluminiowe). Można zatem stwierdzić, że efekty interferencyjne światła

w badanych strukturach można bezpiecznie pominać. Zauważono również, iż w obu przypadkach punkt przecięcia wykresu z osią rzędnych ma rzędną,  $A \approx 1$ . Oznacza to, że wygaszanie ekscytonów na cienkiej warstwie  $C_{60}$  jest bardzo wydajne,  $V \gg V_D$ . Fakt ten uzasadnia użycie wzorów (5.3.14) oraz (5.3.15) do uprzedniej analizy danych.

W warunkach eksperymentu (rysunek 6.1.8), grubość tzw. strefy wygaszania ekscytonów, ustalona cienką warstwą  $C_{60}$  ( $d \approx 5$  nm) spełnia wymagania stosowalności wzoru (5.3.16),  $L_{\text{amin}} \gg L_Q$ . Minimalna głębokość penetracji warstwy światłem wzbudzającym ( $L_{\text{amin}}$ ) wynosi 40 nm i 70 nm odpowiednio dla warstwy 2TNATA i m-MTDATA. Średnie wartości głębokości penetracji światła użytego w doświadczeniu wynoszą około 200 nm w przypadku warstwy 2TNATA i 100 nm w przypadku warstwy m-MTDATA. Oznacza to, że odpowiadające im średnie wartości drogi przemieszczenia ekscytonów, wynikające z migracji promienistej,  $\langle R \rangle = 3 \langle L_a \rangle$  [134], mają wartości co najmniej równe grubościom warstw zastosowanych do pomiarów SR-PLQ,  $3L_a \geq d$ . W tym wypadku można przyjąć, iż w warunkach eksperymentu proces reabsorpcji ekscytonów singletowych można zaniedbać.

### **Dyfuzja ekscytonów singletowych w warstwach organicznych zawierających grupy trifenyloaminowe (TPA)**

Podsumowując zagadnienie dotyczące dynamiki ekscytonów, na podstawie licznych pomiarów na kilku próbkach o różnych grubościach, oszacowano średnią wartość długości drogi dyfuzji ekscytonów w warstwach 2TNATA i m-MTDATA na poziomie  $L_D = (30 \pm 10)$  nm. W przypadku warstw TPD wartość ta jest nieco wyższa i wynosi  $L_D = (46 \pm 9)$  nm. Wyniki te, uzyskane metodą fluorescencyjną, są zbieżne z wartościami otrzymanymi metodą fotoprądową, jak również z dostępnymi danymi literaturowymi (tabela 6.1). Obserwowana fluorescencja w metodzie SR-PLQ jest wynikiem zaniku promienistego ekscytonów singletowych - można więc stwierdzić, iż fotoprąd  $j_+$  generowany w warstwach pochodnych amin jest uwarunkowany procesem dysocjacji ekscytonów singletowych na dodatnio spolaryzowanej elektrodzie Al. Obserwacja ta pozostaje w zgodności z dalszymi wynikami dotyczącymi wpływu zewnętrznego pola magnetycznego, w wypadku których powstający na złączu Al/m-MTDATA fotoprąd związany z ekscytonami singletowymi (a więc quasicząstkami bez momentu magnetycznego) jest nieczuły na pole magnetyczne przykładane do próbki (patrz punkt 6.1.3).

W półprzewodnikach organicznych w temperaturze pokojowej zwykle występuje niekoherentny transport dyfuzyjny ekscytonów, zgodny z mechanizmem hoppingowym. W tym przypadku współczynnik dyfuzji zależy od szybkości przeskoku pomiędzy i-tym a j-tym miejscem w sieci krystalicznej, zgodnie ze wzorem:

$$\nu_{ji} = \frac{2\pi}{\hbar} V_{ji}^2 J, \quad (6.1.1)$$

gdzie  $V_{ji}$  oznacza parametr sprzężenia elektronowego, a  $J$  jest równowagową gęstością stanów Francka-Condon [135]. W przypadku ekscytonów singletowych, współczynnik dyfuzji zależy nie tylko od oddziaływania pomiędzy sąsiednimi molekułami, ale również od międzycząsteczkowego sprzężenia długiego zasięgu, zwykle przybliżanego przez oddziaływanie dipol-dipol. Należy pamiętać, że aby wyznaczyć wartość odpowiedniego współczynnika dyfuzji,  $D_s = L_D^2/2\tau_s$ , potrzebna jest znajomość wewnętrznego czasu życia ekscytonów. Wartości te, wyznaczone z pomiarów czasowego zaniku fluorescencji w próżniowo naporowanych warstwach dla ekscytonów singletowych są następujące: 2TNATA -  $\tau_s = 4\text{ns}$ , m-MTDATA -  $\tau_s = 1.3\text{ns}$ , TPD -  $\tau_s = 1\text{ns}$  [136–138]. Biorąc pod uwagę przytoczone wartości, oszacowano wartość współczynnika dyfuzji ekscytonów singletowych, który może się zmieniać w zakresie  $D_s \approx (1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}) \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ . Co ciekawe, wartości te odpowiadają wartości współczynnika dyfuzji wyznaczonego w kryształach antracenu techniką objętościowej fluorescencji sensybilizowanej,  $D_s \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$  [30]. Można więc zatem stwierdzić, iż model zakładający niekoherentny hopping ekscytonów sprawdza się w warstwach 2TNATA, m-MTDATA oraz TPD. Wyznaczone długości drogi dyfuzji ekscytonów na poziomie kilkudziesięciu nanometrów są znacznie niższe od uzyskanych w kryształach antracenu, (200 – 800) nm [134]. Wydaje się to być uzasadnione, gdyż przytoczone powyżej czasy życia ekscytonów singletowych są krótsze niż pochodzące z pracy [134] dla stanów singletowych w antracenie, tj. (9 – 27) ns. Podobna cecha, lecz dotycząca warstw amorficznych polimerów  $\pi$  sprzężonych, została zauważona w literaturze, gdzie zakres długości drogi dyfuzji ekscytonów singletowych wynosił (5 – 15) nm [3]. Na wartość długości drogi dyfuzji mogą również wpływać pułapki wprowadzone do ciała stałego przez zanieczyszczenia lub defekty strukturalne [3, 139, 140]. W tym kontekście można przyjąć, iż względnie wysokie wartości współczynnika dyfuzji ekscytonów singletowych w rozpatrywanych tu pochodnych amin są wynikiem znacznego sprzężenia elektronowego wynikającego z silnych oddziaływań pochodzenia wewnątrz- i międzymolekularnego. Silne oddziaływania łańcuchów bocznych w molekułach dendrymeru aminowego jak również delokalizacja ekscytonu na stosunkowo dużych odległościach molekularnych zostały dostrzeżone na podstawie badań widm absorpcji [131, 141]. Stwierdzono również, że wysoki stopień delokalizacji energii w układach aminowych z centralnym rdzeniem azotowym występuje na obszarze co najmniej tak dużym jak rozmiary dendrymeru [131]. Występowanie oddziaływań, pomiędzy ustawionymi równolegle pierścieniami benzenu (lub naftalenu) przenikających się sąsiednich struktur molekularnych, można wywnioskować z badań strukturalnych

pojedynczych kryształów TPD oraz przy użyciu metody proszków krystalicznych (metoda Debye'a) [142,143]. W układach tych, wykazujących strukturę grzebieniową, procesy przenoszenia energii i ładunku przebiegają z dużą wydajnością. Cecha ta została zidentyfikowana w badaniach elektromodulacji fotoluminescencji i absorpcji, w których stany dotyczące emisji ekscymerowej warstw TAPC silnie oddziałują z zewnętrznym polem elektrycznym [47,69,144]. Należy zauważyć, że w cząsteczce TAPC dwa człony TPA są połączone poprzez węgiel występujący w cykloheksanie, podczas gdy struktura m-MTDATA zawiera trzy łańcuchy TPA połączone z rdzeniem azotowym. W molekułe TPD z kolei dwie grupy TPA połączone są ze sobą wiązaniem chemicznym.

Podsumowując, częstotliwość skoku ekscytonu - wzór (6.1.1), w materiałach organicznych zbudowanych z amin wydaje się być w przeważającej mierze zależna od wartości parametru dotyczącego sprzężenia elektronowego  $V_{ji}$ , a nie od równowagowej gęstości stanów  $J$ , ze względu na niewielkie nakładanie się widm absorpcji i emisji monomerów (patrz rysunek 6.1.4). Dlatego też względnie dużą wartość współczynnika dyfuzji ekscytonów singletowych w badanych materiałach, można przypisać istotnemu sprzężeniu elektronowemu pomiędzy molekułami.

Tablica 6.1. Długości drogi dyfuzji ekscytonów singletowych pochodnych amin mierzonych metodami: fotoprądową oraz SR-PLQ: a) wyznaczone według wzorów (5.3.14) i (5.3.15); b) wyznaczone według wzorów (5.3.16) i (5.3.17)

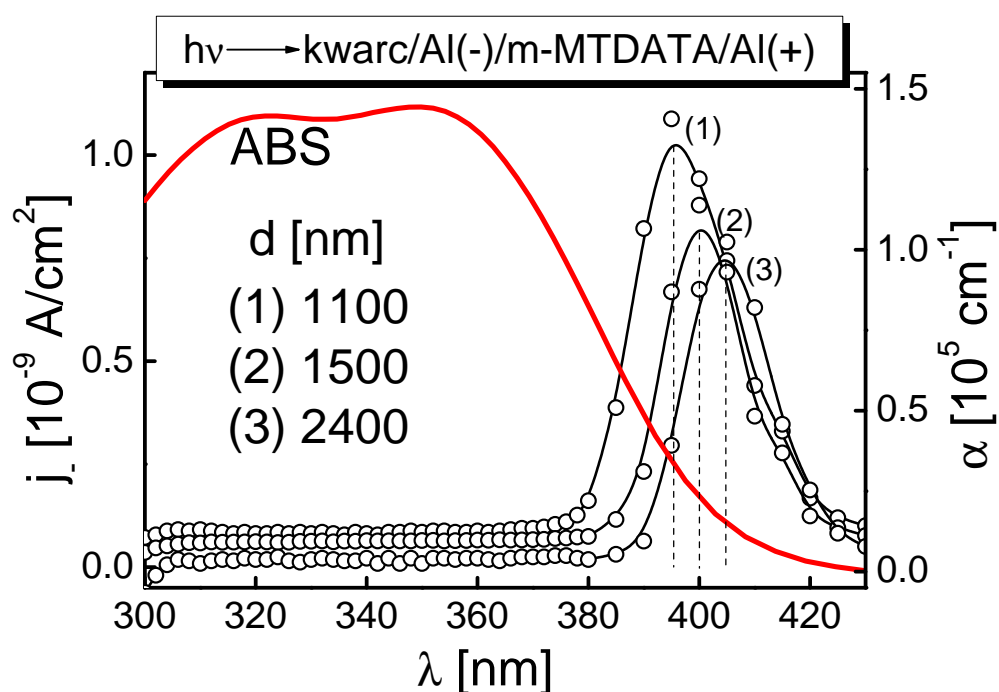
Metody	BADANE MATERIAŁY		
	2TNATA	m-MTDATA	TPD
Fotoprądowa	$(30 \pm 10)$ nm	$(30 \pm 10)$ nm	$(46 \pm 9)$
		$(30 \pm 10)$ nm	$(32 \pm 5)$ [136]
SR-PLQ	29 nm a)	32 nm a)	$(30 \pm 10)$ b), [125]
	33 nm b)	28 nm b)	$(28 \pm 8)$ b), [125]

### 6.1.2.3. Dysocjacja ekscytonów w objętości próbki

Na rysunku 6.1.9 przedstawiono widma fotoprądu zmierzone w warunkach oświetlenia ujemnie spolaryzowanej elektrody podłożowej Al(-). Pomiarów wykonano w stałym polu elektrycznym o natężeniu  $F = 3 \cdot 10^4$  V/cm i przy stałym strumieniu fotonów  $\Phi = 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>, z wykorzystaniem warstw o trzech różnych grubościach. Na rysunku kolorem czerwonym została naniesiona krzywa dotycząca absorpcji m-MTDATA.

Jak wynika z rysunku, zależności gęstości fotoprądu  $j_-$  są płaskie w zakresie długości fal, które odpowiadają dużym i średnim wartościom liniowego współczynnika absorpcji  $\alpha$ , jednak dla mniejszych wartości  $\alpha$  widma fotoprądowe wykazują wyraźne

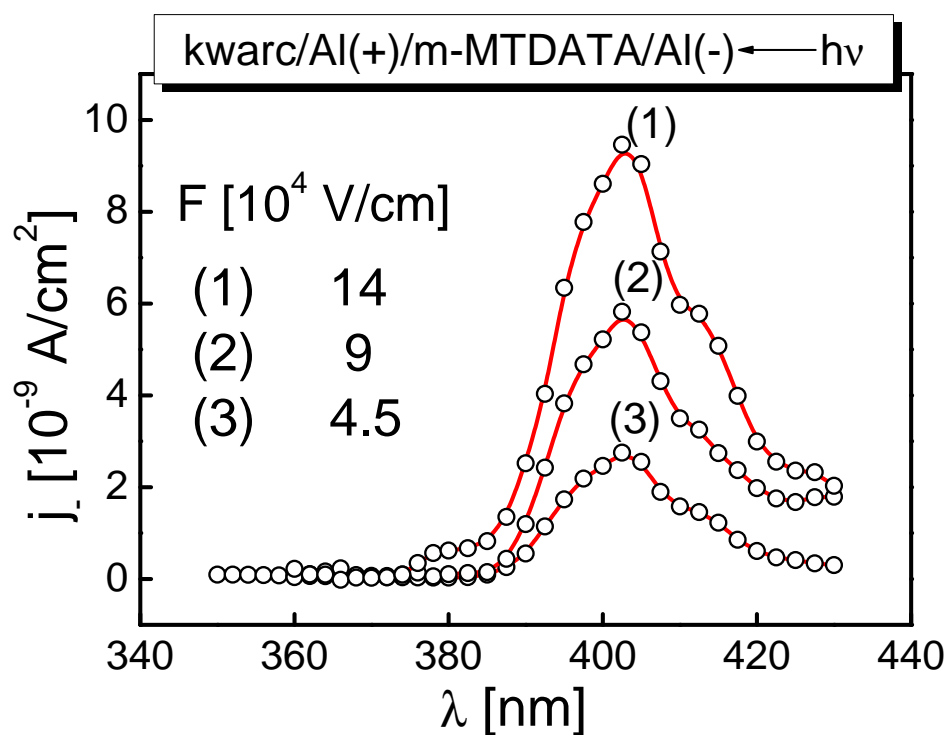
maksima. Świadczy to o tzw. charakterze antybatycznym przedstawianych krzywych. Ponadto, wyraźny pik przesuwają się w stronę większych wartości długości fal wraz ze zwiększaniem grubości warstw, co oznacza większą głębokość wnikania światła do próbki. Tak więc obserwowany wzrost wartości fotoprądu w zakresie długo-falowym jest wynikiem oświetlenia tylnej elektrody spolaryzowanej dodatnio Al(+), wydajnie wstrzykującej dziury do materiału molekularnego. Obecność maksimów fotoprądowych wynika z tzw. efektu filtrowania, wynikającego z absorpcji światła w badanej próbce. Efekt ten został odnotowany i wyjaśniony w pracy [145] dla układu Al/merocyjanina/Ag, czy też ostatnio w pracy [146], dla innego układu fotowoltaicznego, ITO/CdSe/TiOPc/MoO<sub>3</sub>/Ag.



Rysunek 6.1.9. Zależność fotoprądu  $j_-$  od długości fali światła wzbudzającego dla trzech różnych grubości próbek. Natężenie pola elektrycznego  $F = 3 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ , natężenie strumienia fotonów  $\Phi = 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Jak powszechnie wiadomo, charakter antybatyczny widm fotoprądowych często przypisuje się prądom fotowzmoconym [37]. W literaturze przedmiotu pewne typowe cechy prądu fotowzmoconego zostały dobrze opisane. W szczególności, w pracach [147,148] autorzy pokazali dla kryształu antracenu, że wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego krzywe spektralne fotoprądu mające charakter antybatyczny przybierają cechy coraz bardziej symbatyczne, podczas gdy odwrotne zachowanie obserwuje się wraz ze zwiększaniem natężenia oświetlenia próbki. W innej pracy [149],

zarejestrowane maksima w kryształach tetracenu wraz ze wzrostem pola elektrycznego, zmieniają swoje położenie w kierunku krótszych długości fal. Na rysunku 6.1.10 przedstawiono widmo fotoprądu  $j_-$  dla trzech różnych wartości natężenia pola elektrycznego, wyznaczonego dla próbki o grubości warstwy  $d = 2200$  nm, oświetlanej światłem o natężeniu  $\Phi = 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Widać wyraźnie, iż wartość generowanego fotoprądu wzrasta wraz ze wzrostem przykładanego do próbki pola elektrycznego. Ponadto, położenie maksimów fotoprądowych nie zależy od przykładanego pola elektrycznego i od strumienia fotonów padających na próbkę (patrz rysunek 6.1.11). Oznacza to, iż teoria prądów fotowzmocnionych, zakładająca obecność kontaktów omowych, nie sprawdza się w wypadku złącza Al/m – MTDATA.

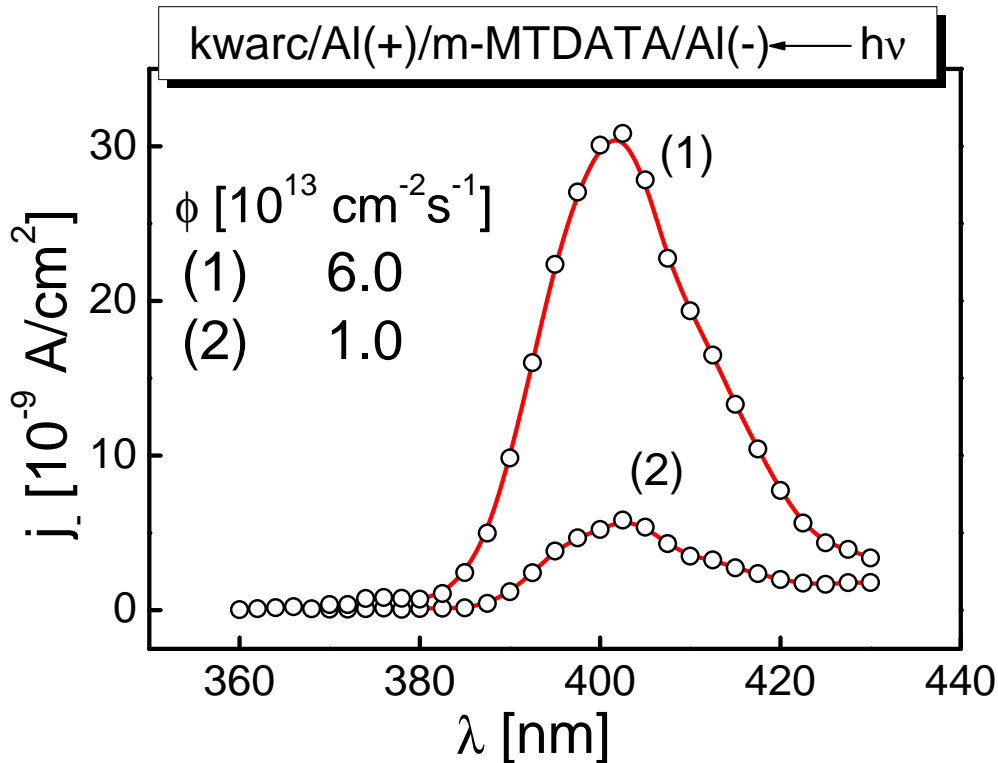


Rysunek 6.1.10. Zależność fotoprądu  $j_-$  od długości fali światła wzbudzającego dla trzech wartości natężenia pola elektrycznego. Grubość warstwy  $d = 2200$  nm, natężenie strumienia fotonów  $\Phi = 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$

W celu fotogeneracji nośników ładunku w objętości próbki, wykorzystano grubą warstwę materiału organicznego ( $d = 2200$  nm), którą oświetlano ( $\lambda_{\text{wzb}} = 385$  nm) od strony ujemnie spolaryzowanej elektrody niepodłożowej. Warunki eksperymentu dobrano przy tym tak, aby światło tylko częściowo penetrowało próbkę, a więc żeby fotony nie docierały do iniekcyjnej, dodatnio spolaryzowanej elektrody podłożowej (wykorzystano w tym celu układ o konfiguracji: kwarc/Al(+)/m – MTDATA/Al(-)  $\leftarrow h\nu$ ). Z

gęstości fotoprądu  $j_-$  mierzonego w takich warunkach wyznaczono wydajność fotogeneracji nośników ładunku ze wzoru:

$$\eta_- = \frac{j_-/e}{\Phi_0[1 - \exp(-\alpha d)]}. \quad (6.1.2)$$

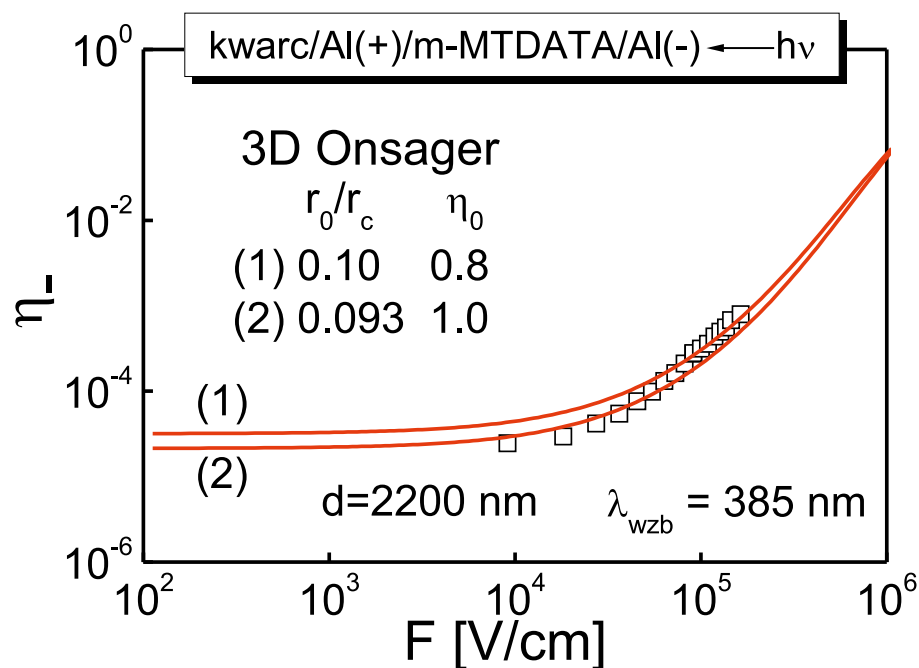


Rysunek 6.1.11. Zależność fotoprądu  $j_-$  od długości fali światła wzbudzającego dla dwóch wartości natężenia oświetlenia próbki. Grubość warstwy  $d = 2200$  nm, natężenie pola elektrycznego  $F = 9 \cdot 10^4$  V/cm

Rysunek 6.1.12 przedstawia zależność wydajności fotogeneracji nośników ładunku w funkcji przyłożonego pola elektrycznego. Wyniki doświadczalne dopasowano krzywymi teoretycznymi bazującymi na trójwymiarowym modelu Onsagera, dobierając wartości odpowiednich parametrów: pierwotnej wydajności  $\eta_0$  i odległości termalizacji  $r_0$  oraz zakładając względną przenikalność elektryczną  $\epsilon_r = 3.0$ . Wartości tych parametrów dla krzywych teoretycznych zostały podane na rysunku. Jak można zauważyć, najlepsze dopasowanie wyników doświadczalnych z przewidywaniami teoretycznymi (linie ciągłe) osiągnięto dla wartości  $r_0$  z zakresu pomiędzy  $17.4 \text{ \AA}$  a  $18.7 \text{ \AA}$  oraz dla wartości  $\eta_0$  z zakresu pomiędzy  $0.8$  a  $1.0$ . Wartości te wydają się być sensowne, gdyż pozostają w zadowalającej zgodności z innymi wynikami ( $r_0 = 15.0 \text{ \AA} - 19.6 \text{ \AA}$ ,  $\eta_0 = 0.9 \pm 0.1$ ) uzy-



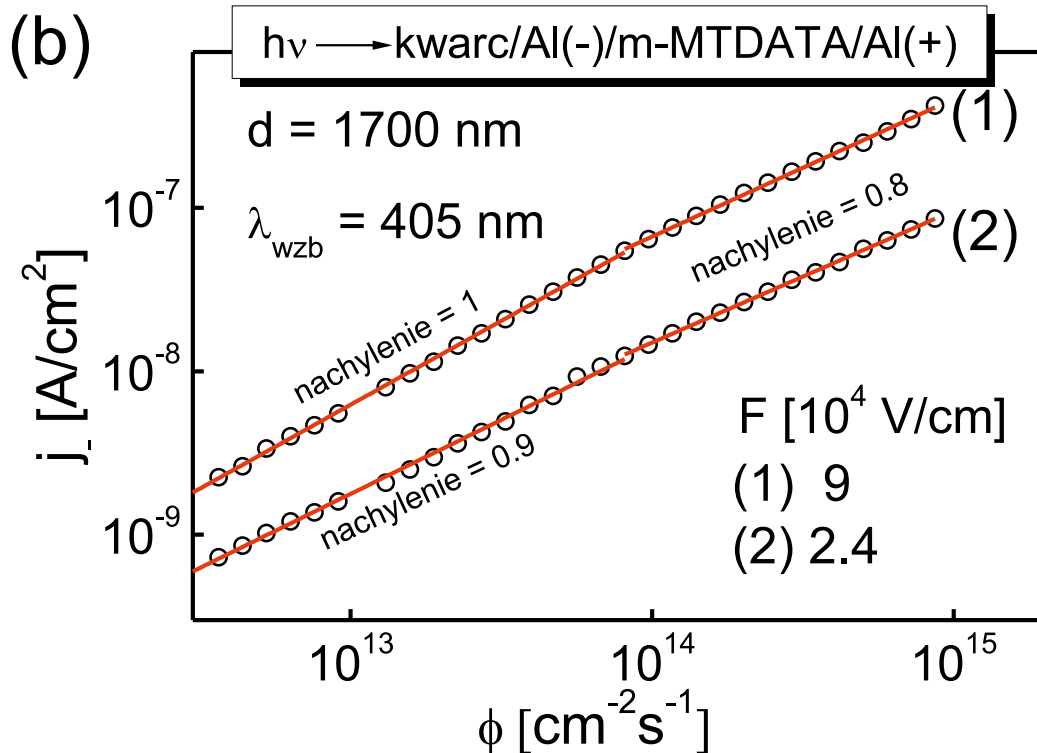
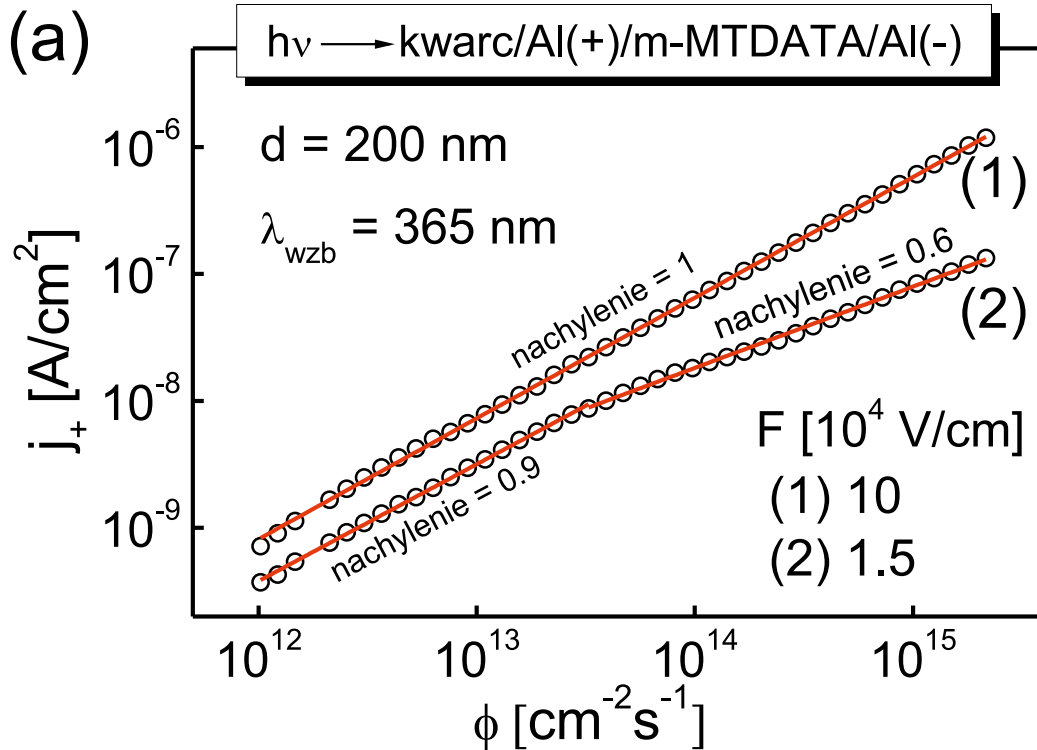
skanymi w ten sam sposób w pomiarach elektromodulowanej fluorescencji dla warstw m-MTDATA i 2TNATA [47]. Obserwowany tu rozrzut wartości promienia  $r_0$  przypisuje się statycznemu nieuporządkowaniu badanych warstw. Okazuje się bowiem, iż struktura molekularna m-MTDATA może przyjmować różne konformacje pierścieni benzenowych względem atomu azotu, na skutek rotacji wokół wiązań C-N [119,150]. Podsumowując, przedstawiona na rysunku 6.1.12 zależność połowa wydajności fotogeneracji nośników ładunku zdecydowanie sugeruje, iż to pary bliźniacze biorą udział w procesie fotogeneracji ładunku w objętości próbki.



Rysunek 6.1.12. Zależność wydajności fotogeneracji  $\eta_-$  - wzór (6.1.2) od przyłożonego pola elektrycznego. Konfiguracja przy której był wykonywany pomiar jest pokazana u góry rysunku.

### Charakterystyki oświetleniowe

W tym miejscu zostaną omówione charakterystyki oświetleniowe układu jedno-składnikowego na przykładzie warstwy m-MTDATA. W tym celu, na rysunku 6.1.13 przedstawiono zależności fotoprądu od strumienia fotonów padających na próbkę, zarówno w warunkach oświetlania dodatnio (rysunek 6.1.13a), jak i ujemnie (rysunek 6.1.13b) spolaryzowanej elektrody podłożowej. Charakterystyki przedstawione na rysunku 6.1.13a zostały zarejestrowane dla cienkiej warstwy ( $d=200 \text{ nm}$ ) i w warunkach silnej absorpcji światła ( $\lambda_{\text{wzb}} = 365 \text{ nm}$ ), podczas gdy charakterystyki przedstawione na



Rysunek 6.1.13. Wykres podwójnie logarytmiczny przedstawiający gęstość fotoprądu w funkcji natężenia strumienia fotonów padających na próbkę dla dodatnio (a) i ujemnie (b) spolaryzowanej elektrody podłożowej. Linia ciągłą przedstawiono najlepsze dopasowanie funkcją liniową wyników eksperymentalnych

rysunku 6.1.13b sporządzono dla warstwy grubszej,  $d = 1700\text{ nm}$ , równomiernie penetrowanej światłem o długości fali  $\lambda_{\text{wzb}} = 405\text{ nm}$ , przy czym w obu przypadkach charakterystyki zarejestrowano dla dwóch wartości natężenia pola elektrycznego. Widać wyraźnie, iż dla względnie wysokich pól elektrycznych, w obu przypadkach zależności mają charakter prawie liniowy albo liniowy. W niższych polach elektrycznych zależności pozostają prawie liniowe w zakresie mniejszych i pośrednich strumieni fotonów, jednakże dla większych natężeń światła zależności te stają się podliniowe, przykładowo obserwuje się nachylenie 0.6 dla próbki o grubości  $d = 200\text{ nm}$ . Powszechnie uznaje się, iż obserwowaną podliniowość charakterystyk  $j = f(\Phi)$  można przypisać rekombinacji bimolekularnej nośników ładunku lub obecności prądów fotowzmacnionych, tj. optycznemu uwalnianiu nośników ładunku spułapkowanych w objętości próbki. W przypadku prądu fotowzmacnionego zależności przewodnictwa ciemnego powinny być typu  $j_{\text{dark}} \propto U^{l+1}$  ( $U$  to napięcie przykładane do próbki,  $l$  jest parametrem dyspersji rozkładu pułapek), podczas gdy dla tej samej wartości  $l$ , odpowiedź próbki przy jej oświetlaniu powinna być typu  $j \propto \Phi^{(l-1)l}$  [151]. Dla prezentowanych charakterystyk napięciowych i oświetleniowych nie odnotowano relacji tego typu i w takim przypadku podliniowy charakter mierzonych fotoprądów (w warunkach niższego pola elektrycznego) należałoby przypisać rekombinacji bimolekularnej dziur z mniej ruchliwymi elektronami lub oddziaływaniu tychże dziur z ekscytonami generowanymi w objętości próbki.

### 6.1.3. Magnetofotoprądy

Na rysunku 6.1.15 zaprezentowano wyniki dotyczące wpływu zewnętrznego pola magnetycznego na fotoprąd (MPC), mierzone w układzie  $h\nu \rightarrow \text{kwar}/\text{Al}(-)/\text{m-MTDA-TA}/\text{Al}(+)$ . Wielkość efektu magnetycznego została oszacowana ze wzoru (5.3.2). Pomiaru były wykonywane z wykorzystaniem dość grubej próbki ( $d = 1300\text{ nm}$ ), oświetlanej od strony elektrody podłożowej światłem o długości fali  $\lambda_{\text{wzb}} = 385\text{ nm}$ , co odpowiada długości penetracji światła w warstwie m-MTDA,  $L_A \approx 400\text{ nm}$ . W takich warunkach przeciwległa, dodatnio spolaryzowana elektroda nie jest oświetlana, a fotoprąd generowany w objętości próbki jest zgodny z trójwymiarowym modelem Onsagera dysocjacji par bliźniaczych  $e-h$  (rysunek 6.1.12). Na rysunku 6.1.15a (kwadraty) obserwuje się efekt dodatni, przy czym początkowo występuje szybki wzrost mierzonego fotoprądu ( $B_{\text{zew}} < \text{kilkadziesiąt mT}$ ). W zakresie do około 100 mT tendencja wzrostowa mierzonego efektu magnetycznego staje się coraz bardziej umiarkowana, żeby w zakresie silnych pól magnetycznych ( $B_{\text{zew}} > 100\text{ mT}$ ) dążyć do stanu „nasylenia”. Osiągnięta wartość efektu magnetycznego jest na poziomie 19 %.

W celu lepszego zrozumienia procesów związanych z efektami pola magnetycz-

nego, wyniki eksperymentalne zwykle dopasowuje się z wykorzystaniem funkcji Lorentza  $\frac{B_{zew}^2}{(B_{zew}^2+B_0^2)}$ , jak również funkcji empirycznej, w literaturze przedmiotu nazywanej funkcją nielorentzowską  $\frac{B_{zew}^2}{(B_{zew}+B_0)^2}$  [7, 152]. Wyniki eksperymentalne z rysunku 6.1.15a dopasowano wykorzystując funkcję podwójnie lorentzowską - wzór (6.1.3) lub funkcję podwójnie nielorentzowską - wzór (6.1.4):

$$MPC = A_{LFE} \cdot \frac{B_{zew}^2}{(B_{zew}^2 + B_{LFE}^2)} + A_{HFE} \cdot \frac{B_{zew}^2}{(B_{zew}^2 + B_{HFE}^2)} \quad (6.1.3)$$

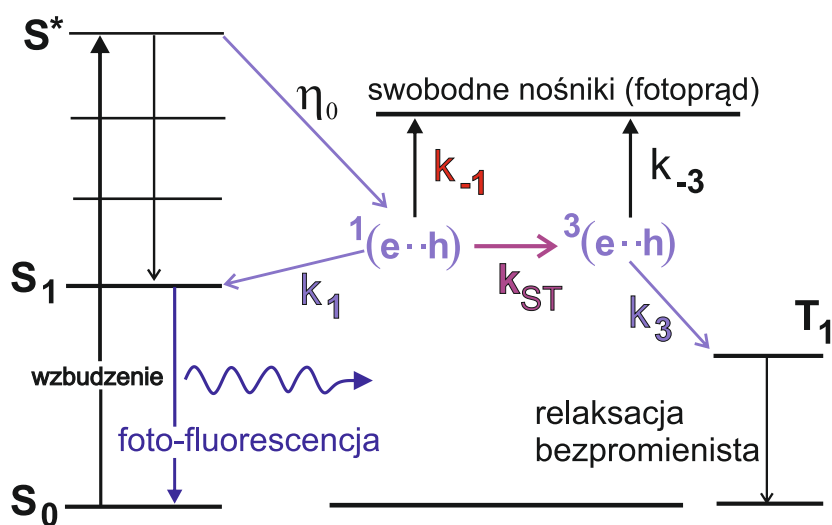
lub

$$MPC = A_{LFE} \cdot \frac{B_{zew}^2}{(B_{zew} + B_{LFE})^2} + A_{HFE} \cdot \frac{B_{zew}^2}{(B_{zew} + B_{HFE})^2}. \quad (6.1.4)$$

Określenie „podwójnie” odnosi się do istnienia dwóch składowych danej funkcji, reprezentujących efekt magnetyczny pojawiający się na skali niskich pól magnetycznych (LFE, low-field effect) i na skali pól wysokich (HFE, high-field effect). We wzorach (6.1.3) i (6.1.4) parametry  $A_{LFE}$  oraz  $A_{HFE}$  oznaczają wartości sygnału MPC na odpowiedniej skali efektu magnetycznego przy  $B_{zew} \rightarrow \infty$ , podczas gdy  $B_{LFE}$  i  $B_{HFE}$  są parametrami dopasowania oznaczającymi szerokość połówkową w połowie wysokości (w przypadku funkcji lorentzowskiej) bądź w jednej czwartej wysokości (w przypadku funkcji nielorentzowskiej) sygnału MPC. Wyniki najlepszego dopasowania tymi funkcjami zostały zaprezentowane na rysunku 6.1.15a. Jak można zauważyć, obie funkcje dobrze oddają charakter wyników doświadczalnych w zakresie niskich pól magnetycznych. W wyższych polach magnetycznych lepsze dopasowanie spełniają funkcje nielorentzowskie. Zgodnie z badaniami eksperymentalnymi [117, 152] oraz numerycznymi [101], takie zachowanie wydaje się być uzasadnione, ponieważ funkcje nielorentzowskie lepiej oddają charakter obserwowanych zjawisk w układach nieuporządkowanych. W wyniku procedury dopasowania otrzymano wartości  $B_{LFE} = 5 \text{ mT}$  oraz  $B_{LFE} = 2.5 \text{ mT}$  dla krzywych typu odpowiednio lorentzowskiego jak i nielorentzowskiego [100]. Wartości te pozostają w zadowalającej zgodności z wartościami wyznaczonymi dla polifluorenu i  $\text{Alq}_3$  ( $B_{LFE} = 5.4 \text{ mT}$ ) jak również polifenyleneotynylenu (PPE)  $B_{LFE} = 5.5 \text{ mT}$  [100].

Na rysunku 6.1.14 przedstawiono diagram poziomów energii oraz procesów fotofizycznych w typowym fotoprzewodniku organicznym, który dotyczy singletowych par  $^1(e-h)$  wygenerowanych w wyniku autojonizacji gorącego ekscytonowego stanu wzbudzonego  $S^*$  (porównaj rysunek 3.1.1). Zgodnie z diagramem, pary  $^1(e-h)$  mogą w wyniku konwersji międzysystemowej ze stałą szybkości  $k_{ST}$  przejść do stanu par trypletowych  $^3(e-h)$  [94]. Należy podkreślić, iż konwersja międzysystemowa jest najbardziej

wydajna, gdy dotyczy par singletowych i trypletowych o tej samej energii. Warunek ten jest spełniony w przypadku par o odpowiednio dużych promieniach (por. punkt 4.2.1). W temperaturze pokojowej pary  $^3(e-h)$  ze stałą szybkości  $k_3$ , głównie w wyniku relaksacji bezpromienistej, przechodzą do stanu podstawowego z uwzględnieniem trypletowego stanu molekularnego  $T_1$ . W celu wyjaśnienia pochodzenia efektu magnetycznego na skali pól nadsubtelnych, w omawianym modelu zakłada się również, że dla rekombinacji bliźniaczej par  $e-h$ ,  $k_1 < k_3$ , co wydaje się być poparte obserwacją ujemnego sygnału na elektroluminescencji i prądzie elektrycznym, wykrytego za pomocą rezonansu magnetycznego (RYDMR) w warstwach Alq<sub>3</sub> [153] i PPV [154]. Pary  $^1(e-h)$  i  $^3(e-h)$  mogą zdysocjować ze stałymi szybkości odpowiednio,  $k_{-1}$  i  $k_{-3}$ , generując fotoprąd. W tym miejscu należy podkreślić, że to pary singletowe dysocjują wydajniej, a więc  $k_{-1} \gg k_{-3}$ . Jest to związane z silniejszym sprzężeniem par singletowych z produktami jonowymi reakcji rozpadu, w porównaniu z analogicznym sprzężeniem dla par trypletowych [6, 155–157]. Zgodnie z modelem EHP opisanym w punkcie 4.2.2, zewne-



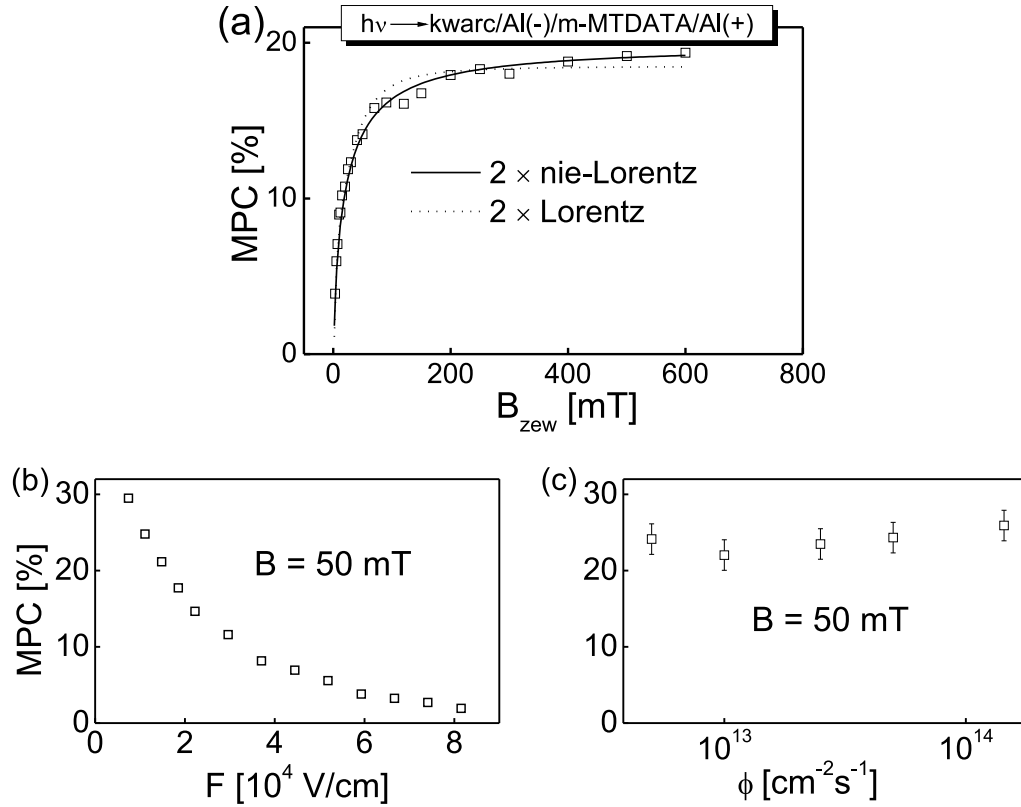
Rysunek 6.1.14. Diagram poziomów energii i procesów fotofizycznych w modelu EHP fotogeneracji ładunku w typowym fotoprzewodniku organicznym (na podstawie [157])

trzne pole magnetyczne o indukcji  $B_{zew}$  rozsuwa podpoziomy stanu pary trypletowej. Jeśli to rozszczepienie Zeemana jest większe niż energia oddziaływań nadsubtelnych, wraz ze wzrostem  $B_{zew}$  przejście międzysystemowe staje się coraz mniej prawdopodobne (wartość stałej  $k_{ST}$  ulega obniżeniu). Należy zauważyć, iż mieszanie spinowe pomiędzy stanami molekularnymi  $S_1$  i  $T_1$  jest pomijane w omawianym modelu, ze względu na duże rozszczepienie energii singlet-tryplet ( $\Delta E_{ST}$ ), wywołane silnymi elektrostatycznymi oddziaływaniami wymiennymi, które są charakterystyczne dla silnie związa-

nych ekscytonów Frenkla. Dlatego, zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 6.1.14, zewnętrzne pole magnetyczne rzędu kilku militesli zwiększa populację singletowych par  $^1(e-h)$  przy jednoczesnym zmniejszeniu populacji trypletowych par  $^3(e-h)$ . W konsekwencji zwiększa się koncentracja swobodnych nośników ładunku wytwarzanych poprzez kanał singletowy, co z kolei powoduje wzrostu fotoprądu obserwowany na rysunkach 6.1.15 i 6.1.17.

Dążenie do osiągnięcia stałej wartości, czyli tzw. nasycenia sygnału MPC występuje z kolei przy odpowiednio wyższym polu magnetycznym, wynoszącym kilkadziesiąt militesli, gdy różnica energii rozszczepionych podpoziomów pary trypletowej jest już znacznie większa niż energia rozszczepienia nadsubtelnego. W tym zakresie wartości zewnętrznego pola magnetycznego obserwowany efekt magnetyczny można przypisać rozpraszaniu swobodnych nośników ładunku na stanach trypletowych ( $q_f + T \rightarrow q_f + S_0$ ), zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 4.3.5. W celu wyjaśnienia istnienia sygnału MPC na skali pól subtelnych przydatny jest model, w którym zakłada się istnienie tzw. trionów - patrz punkt 4.3.3. Aby mechanizm trionowy odtwarzał dodatni efekt magnetyczny na skali pól subtelnych, zewnętrzne pole magnetyczne powinno znacznie zmniejszać populację trionów kwartetowych  $^4TD$ , co oznacza, że stany te muszą być generowane z większą stałą szybkości aniżeli triony dubletowe  $^2TD$ . Należy zatem przyjąć, że  $k_2 < k_4$ , podobnie jak ma to miejsce w mechanizmie konwersji par  $e-h$  w modelu EHP ( $k_1 < k_3$ , porównaj z rysunkiem 6.1.14). Należy zaznaczyć, iż obie relacje są nadal dyskutowane w literaturze, gdyż do tej pory nie przeprowadzono bezpośrednich pomiarów pozwalających na jednoznaczne określenie odpowiednich stałych czasowych. Omawiany tu mechanizm magnetomodulacji oddziaływań subtelnych (FSM) nie uwzględnia konwersji międzysystemowej pomiędzy trionami dubletowymi i kwartetowymi, podobnie jak w przypadku modelu EHP na skali oddziaływań nadsubtelnych pomija się mieszanie molekularnych stanów singletowych i trypletowych. Przyjmuje się więc, że zewnętrzne pole magnetyczne o wartości kilkudziesięciu militesli, zmniejsza prawdopodobieństwo konwersji (stała szybkości  $k_{ZFS}$ ) między kompleksami spotkaniowymi, ze stanu  $^2(T-D)$  do stanu  $^4(T-D)$ , co prowadzi do mniejszego udziału trionów kwartetowych  $^4(TD)$  i równocześnie do większego wkładu trionów dubletowych  $^2(TD)$  w całkowitym procesie rozpraszania. Wobec tego zewnętrzne pole magnetyczne, „tłumiąc” kanał kwartetowy, zwiększa ruchliwość nośników ładunku, a więc wartość natężenia fotoprądu. Słuszność modelu trionowego powinna być uzasadniona występowaniem wzrostu ruchliwości nośników ładunku w polu magnetycznym na skali rozszczepienia zeropolowego. Jest to jednak kwestia sporna: podczas gdy w pracy [118] autorzy wykazali wzrost ruchliwości dziur w TPD na skutek przyłożenia

poła magnetycznego o indukcji 500 mT, w pracy [158] w wyniku przyłożenia poła magnetycznego o indukcji 200 mT nie odnotowano zmian ruchliwości elektronów i dziur w warstwie Alq<sub>3</sub>.



Rysunek 6.1.15. Efekt magnetyczny na fotoprądzie (MPC) wyznaczony dla konfiguracji  $h\nu \rightarrow \text{kwarc/Al(-)/m-MTDATA/Al(+)}$  w funkcji: a) indukcji zewnętrznego pola magnetycznego ( $\Phi = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  i  $F = 1.5 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ ), b) natężenia zewnętrznego pola elektrycznego ( $\Phi = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  i  $B = 50 \text{ mT}$ ), c) natężenia strumienia fotonów padających na próbkę ( $F = 1 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$  i  $B = 50 \text{ mT}$ ). Grubość próbki,  $d = 1300 \text{ nm}$ , długość fali światła wzbudzającego  $\lambda_{wzb} = 385 \text{ nm}$  (co odpowiada głębokości penetracji światła  $L_a \approx 400 \text{ nm}$ )

Jak można zauważyć na rysunku 6.1.15b, sygnał MPC maleje monotonicznie wraz ze wzrostem natężenia zewnętrznego pola elektrycznego, co może być wywołane skracaniem czasu życia singletowych par  $e-h$  (mechanizm EHP) i skracaniem czasu życia dubletowych kompleksów spotkaniowych (mechanizm trionowy) w wyniku ich dysocjacji. To z kolei ogranicza czas precesji prowadzący do konwersji singlet-tryplet (mechanizm EHP) bądź skraca czas życia dubletowych kompleksów spotkaniowych (mechanizm trionowy). Magnetofotoprąd w zakresie stosowanego natężenia światła praktycznie nie zależy od strumienia fotonów (rysunek 6.1.15c), co wskazuje, że źró-

dłem efektu magnetycznego nie są oddziaływania dwueksytonowe, tj. oddziaływania tryplet-tryplet (T-T) lub singlet-tryplet (S-T).

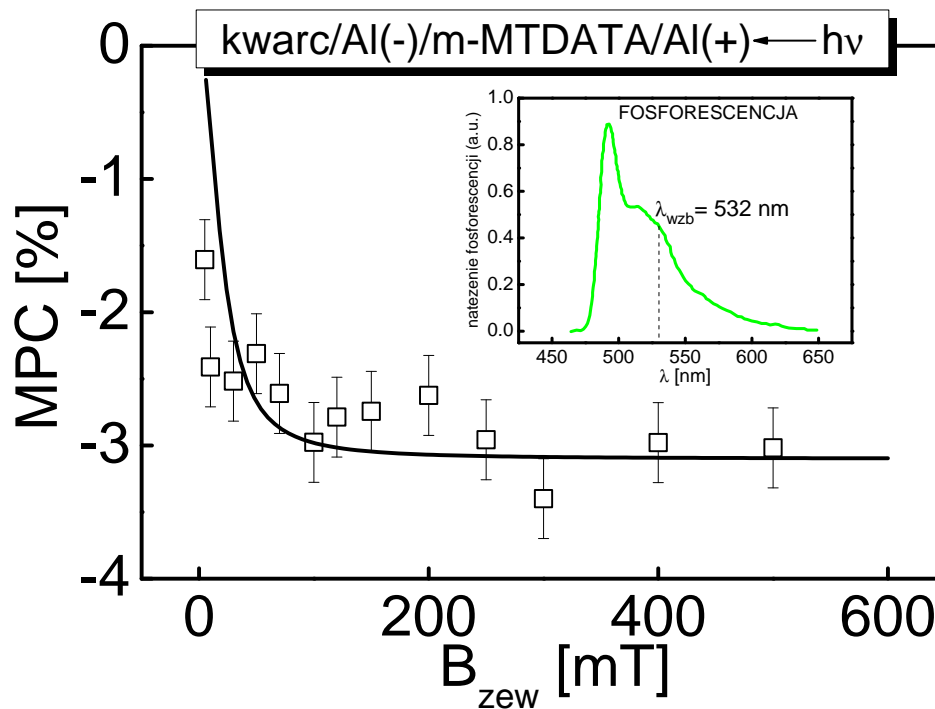
Na rysunku 6.1.16 zaprezentowano wyniki pomiaru sygnału MPC w konfiguracji kwarc/Al(-)/m-MTDATA/Al(+)  $\leftarrow h\nu$ . Pomiar ten przeprowadzono w celu określenia roli ekscytonów trypletowych w procesie fotogeneracji nośników ładunku w warstwie m-MTDATA. W tym celu próbkę oświetlano intensywnym światłem zielonym diody laserowej ( $P = 10\text{ mW}$ ,  $\lambda_{\text{wzb}} = 532\text{ nm}$ ), pochodzącym z zakresu widma fosforescencji dla materiału m-MTDATA (patrz wstawka na rysunku 6.1.16), tj. z zakresu bezpośredniego wzbudzenia molekularnych ekscytonów trypletowych, które powstają w wyniku spinowo zabronionego przejścia singlet-tryplet. Jak można zauważyć, zarejestrowano ujemny efekt magnetyczny w całym zakresie indukcji zewnętrznego pola magnetycznego. Sygnał MPC w niskim polu magnetycznym maleje monotonicznie, a następnie dąży do stałej wartości wynoszącej około  $-3\%$ . Źródło tego stanu rzeczy można upatrywać w mechanizmie wygaszania ekscytonów trypletowych na spułapkowanych nośnikach ładunku (dubletach), które przebiega zgodnie ze schematem:



pierwotnie opracowanym w pracy [112] (por. punkt 4.3.2, zobacz również prace [30, 116]). W wyniku oddziaływania ze stałą szybkości  $k_{Tq}$ , pomiędzy ekscytonem trypletowym  $T$  a nośnikiem spułapkowanym  $q_t$  pochodzącym z ciemnej iniekcji elektrodowej, powstaje singletowy stan podstawowy  $S_0$  wraz ze swobodnym nośnikiem ładunku  $q_f$ . Istnienie takiego procesu w kryształach antracenu potwierdzono doświadczalnie w pracy [112] za pomocą pomiaru czasu zaniku fluorescencji opóźnionej uwarunkowanego czasem życia ekscytonów trypletowych. Według tej pracy, czas życia ekscytonów trypletowych początkowo wzrasta wraz z natężeniem pola magnetycznego, po czym osiąga stałą wartość w polu magnetycznym o indukcji równej około  $150\text{ mT}$ . Dane z pracy [112] zostały ponownie dopasowane [159] funkcją lorentzowską z szerokością półłódkową  $B_{\text{HFE}} \sim 70\text{ mT}$ . Wzrost czasu życia stanów trypletowych wraz ze wzrostem zewnętrznego pola magnetycznego odzwierciedla spadek wartości stałej oddziaływania  $k_{Tq}$  i powoduje spadek populacji swobodnych nośników ładunku, które dają wkład do fotoprądu, a więc przyczynia się do ujemnego efektu magnetycznego. Wraz ze wzrostem zewnętrznego pola magnetycznego sygnał MPC powinien mieć tendencję do „nasycania się” na skali pól subtelných, co ma miejsce w przypadku rozpatrywanym na rysunku 6.1.16. Obecność ujemnego efektu magnetycznego dodatkowo sugeruje, iż ekscytony trypletowe nie są zaangażowane w procesie iniekcji ekscytonowej nośników ładunku na złączu Al/m-MTDATA, prawdopodobnie z powodu małego współczynnika dyfuzji



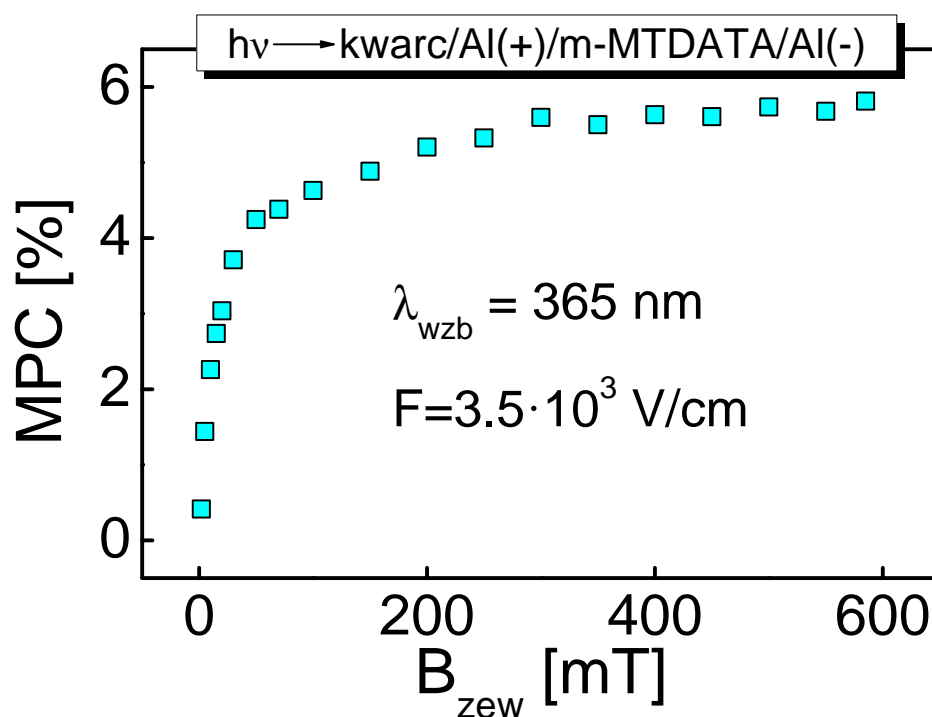
ograniczającego ich ruch w próżniowo naporowanych warstwach quasiamorficznych.



Rysunek 6.1.16. Sygnał MPC w funkcji indukcji zewnętrznego pola magnetycznego przy długości fali światła wzbudającego  $\lambda_{wzb} = 532$  nm (dioda laserowa) dla warstwy o grubości  $d = 230$  nm. Wstawka: widmo fosforescencji warstwy m-MTDATA w temperaturze 70K [160]

Na rysunku 6.1.17 przedstawiono wpływ pola magnetycznego na fotoprąd mierzony w konfiguracji,  $h\nu \rightarrow$  kwarc/Al(+)/m-MTDATA/Al(-), w przypadku próbki grubej ( $d = 1700$  nm), słabo penetrowanej światłem wzbudającym ( $L_a \approx 90$  nm). W przeciwieństwie do wyników pokazanych na rysunku 6.1.15, gdzie penetracja światła zachodziła głębiej ( $L_a \approx 400$  nm), w tej sytuacji oświetlany był obszar raczej powierzchniowy, dodatnio spolaryzowanej elektrody podłożowej. Jak wynika z rysunku, sygnał mierzonego efektu magnetycznego jest dodatni, a zachowanie krzywej jest podobne do przedstawionego na rysunku 6.1.15a. Różnicę stanowi wielkość osiągniętego efektu magnetycznego. W przypadku oświetlenia próbki światłem słabo penetrującym warstwę organiczną efekt ten wynosi około 6%, natomiast gdy próbkę oświetlano od strony ujemnie spolaryzowanej elektrody, światłem wchodzącym głębiej do warstwy, efekt ten wyniósł 19%. Obserwacja ta pokazuje, iż w przeciwieństwie do fotoprądu generowanego w objętości,  $j_- = j_{bulk}$  (sytuacja z rysunku 6.1.15), fotoprąd mierzony w warunkach oświetlenia obszaru przyelektrodowego dodatnio spolaryzowanej elektrody

ma dwie składowe: powierzchniową i objętościową,  $j_+ = j_{\text{surf}} + j_{\text{bulk}}$ , z dominującą składową powierzchniową uwarunkowaną iniekcją ekscytonową dziur na złączu Al/m-MTDATA (por. rysunek 6.1.5). Ekscytony singletowe biorące udział w iniekcji nośników ładunku do materiału molekularnego są niepodatne na zewnętrzne pole magnetyczne, co powoduje istotne zwiększenie  $j(0)$  we wzorze (5.3.2), a tym samym osłabienie efektu magnetycznego MPC.



Rysunek 6.1.17. Efekt magnetyczny (MPC) w funkcji indukcji zewnętrznego pola magnetycznego dla warstwy m-MTDATA o grubości  $d = 1700 \text{ nm}$  i głębokości penetracji światła wzbudzającego  $L_a \approx 90 \text{ nm}$ . Konfiguracja, przy której był wykonywany pomiar, przedstawiona jest u góry rysunku

Podczas gdy przedstawione na rysunkach 6.1.15 i 6.1.17 efekty magnetyczne w układzie z m-MTDATA są dodatnie w całym zakresie przykładanego do próbki pola magnetycznego, w pracy [161] autorzy odnotowali zmianę znaku efektu magnetycznego wraz ze wzrostem pola magnetycznego w układzie  $h\nu \rightarrow \text{ITO}/\text{NPB}/\text{Al}$ . NPB oznacza tu naftalenową modyfikację molekuly TPD. W szczególności, w przypadku układu z dodatnio spolaryzowaną elektrodą  $\text{ITO}(+)$ , zaobserwowano dodatni efekt magnetyczny mający charakter funkcji nielorentzowskiej, podczas gdy dla odwrotnej polaryzacji układu  $\text{ITO}(-)$  zauważono wraz ze wzrostem pola magnetycznego przejście efektu magnetycznego z ujemnego,  $\text{MPC}(-)$  do dodatniego,  $\text{MPC}(+)$ . Jak stwierdzono w cytowanej

pracy asymetria efektu MPC jest wywołana asymetrią ekstrakcji nośników ładunku z warstwy NPB do elektrody ITO. Co więcej, zarejestrowane sygnały MPC(+) i MPC(-) są tłumaczone odpowiednio oddziaływaniem nośników ładunku (polaronów) ze stanami trypletowymi oraz procesem tworzenia stanów bipolaronowych. Niemniej jednak, zaproponowana w pracy blokada ekstrakcji nośników ładunku z typowego materiału molekularnego takiego jak NPB (energie poziomów HOMO i LUMO:  $-5.4\text{eV}$ ,  $-2.4\text{eV}$ ) do elektrody aluminiowej ( $W = 4.2\text{eV}$ ) lub elektrody ITO ( $W = 4.7\text{eV}$ ) jest mało prawdopodobna, ze względu na położenie odpowiednich poziomów energii. Wydaje się więc, iż obserwowaną asymetrię efektów magnetycznych można tłumaczyć różnymi właściwościami iniekcyjnymi użytych elektrod. W eksperymencie z pracy [161] użyto światła laserowego ( $\lambda_{\text{wzb}} = 325\text{nm}$ ,  $P = 20\text{mW}$ ), które niemalże równomiernie [162] oświetlało cienką warstwę NPB ( $d = 150\text{nm}$ ). Silnie oświetlane złącze Al(+)/materiał organiczny może stać się omowe (porównaj rysunek 6.1.3) i w takiej sytuacji generowany fotoprąd powinien mieć charakter prądu fotowzmoconego (por. punkt 3.1.3), w konsekwencji zaobserwowany ujemny sygnał MPC może być powiązany z ekscytonowym uwalnianiem spułapkowanych nośników ładunku. Gdy do elektrody ITO przyłożony zostanie dodatni potencjał, złącze ITO(+)/NPB staje się złączem raczej nieomowym [4], ze stosunkowo słabą zdolnością ekscytonowego wstrzykiwania nośników ładunku. Oznacza to, że przy równomiernym oświetlaniu próbki proces generacji fotoprądu powinien zachodzić głównie w jej objętości z udziałem stanów pośrednich par  $e-h$ . Tak więc, w materiałach charakteryzujących się transportem nośników obu znaków (wartości ruchliwości elektronów i dziur w materiale NPB są porównywalne [163]) wyjaśnienie ujemnego efektu magnetycznego na fotoprądzie na podstawie mechanizmu bipolaronowego jest mało przekonujące.

## 6.2. Elektromodulacja i magnetomodulacja dysocjacji ekscytonów w układach dwuskładnikowych

### 6.2.1. Widma absorpcji i fotoluminescencji

W niniejszej rozprawie badano fotoprzewodnictwo (PC), magnetofotoprzewodnictwo (MPC), elektromodulowaną fotoluminescencję (EML) oraz magnetomodulowaną fotoluminescencję (MPL) układów dwuskładnikowych typu donor elektronu - akceptor elektronu. Widma absorpcji (ABS) monomerów oraz widma fotoluminescencji - mającej charakter fluorescencji (FL) - monomerów i ekscymerów badanych układów donorowo-akceptorowych zostały przedstawione na rysunku 6.2.2. Widma absorpcji i emisji mate-

riałów donorowych w postaci dendrymerów aminowych m-MTDATA i 2TNATA zostały omówione w punkcie 6.1.2.2. Widma absorpcji materiałów akceptorowych w postaci pochodnych fenantrolin, batofenantroliny (BPhen) i batokuproiny (BCP), przesunięte są w stronę ultrafioletową w stosunku do widm absorpcji pochodnych amin. W jednym i drugim przypadku obserwuje się charakterystyczny pik absorpcyjny, na poziomie wysokiej absorpcji promieniowania,  $(2.5 - 3.0) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , zlokalizowany przy długości fali, 281 nm i 278 nm, odpowiednio dla BCP i BPhen. W przypadku widm fotoluminescencji tychże pochodnych fenantrolin, obserwuje się w obu przypadkach znaczne przesunięcie stokesowskie, z wyraźnym maksimum, które dla materiału BCP znajduje się przy długości fali 383 nm a dla BPhen - przy długości fali 387 nm.

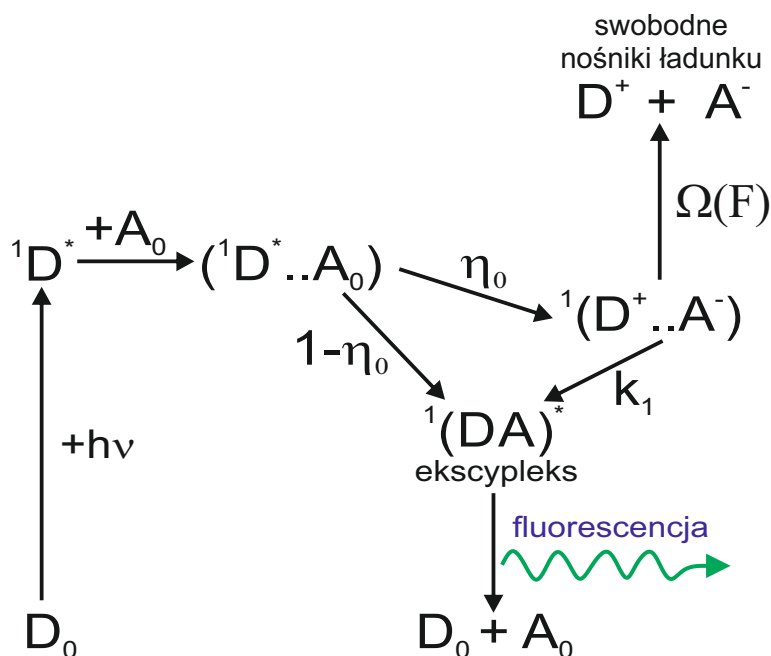
Dowodem na to, iż w procesie emisji badanych układów dwuskładnikowych uczestniczą stany ekscypleksowe jest obecność charakterystycznego widma (rysunek 6.2.2a,b,c), przesuniętego w stronę fal dłuższych w stosunku do pasm emisji monomerów, w dodatku pozbawionego jakiegokolwiek struktury, co zwykle określa się obłym kształtem widma. Dzieje się tak, ponieważ przejście elektronu ze stanu wzbudzonego zachodzi do nieskwantowanego stanu podstawowego (por. punkt 2.5.1).

Powszechnie uznaje się, że singletowy stan ekscypleksowy  $^1(DA)^*$  powstaje w wyniku przeniesienia elektronu z cząsteczki donora (D) na cząsteczkę akceptora (A), w sytuacji, gdy jeden z nich jest w stanie wzbudzonym, tj.  $D^* + A_0$  lub  $D_0 + A^*$  (patrz punkt 2.5.2), przy czym funkcja falowa stanu ekscypleksowego może być zapisana w postaci (2.5.1). Co więcej, z literatury wiadomo, że po wzbudzeniu optycznym cząsteczki donora  $D_0$  do stanu singletowego  $^1D^*$ , może powstać singletowy stan ekscypleksowy  $^1(DA)^*$  w sposób bezpośredni zaproponowany przez Wellera [164, 165] lub w sposób pośredni [166, 167] uwzględniający istnienie bliźniaczych par elektron-dziura  $^1(D^+ \dots A^-)$ , które odpowiadają parom jonowym. Obie ścieżki powstawania stanu ekscypleksowego zostały pokazane na rysunku 6.2.1. Jak widać, bliźniacze pary  $e - h$  powstają ze wzbudzonych kompleksów spotkaniowych ( $^1D^* \dots A_0$ ) z prawdopodobieństwem  $\eta_0$ , kosztem różnicy ich energii powinowactwa elektronowego, w wyniku przeniesienia elektronu pomiędzy sąsiednimi molekułami donora i akceptora. Pary  $^1(D^+ \dots A^-)$  mogą następnie zdysocjować z prawdopodobieństwem  $\Omega(F)$ , tworząc jony  $D^+$  i  $A^-$  lub bliźniaczo zrekombinować ze stałą szybkości  $k_1$ , tworząc świecące stany ekscypleksowe  $^1(DA)^*$ . Alternatywnie, proces tworzenia się stanów ekscypleksowych  $^1(DA)^*$  ze wzbudzonych kompleksów spotkaniowych ( $^1D^* \dots A_0$ ) w sposób bezpośredni, tj. bez udziału stanów pośrednich  $e - h$ , przebiega z prawdopodobieństwem  $1 - \eta_0$ . W związku z powyższym, proces tworzenia się ekscypleksów drogą pośrednią, tj. z uwzględnieniem par  $^1(D^+ \dots A^-)$ , powinien być podatny na zewnętrzne pole elektryczne, a więc w ekspery-

mencie dotyczącym elektromodulacji fotoluminescencji powinno obserwować się silny sygnał wygaszania fotoluminescencji (EML). Zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 6.2.1 natężenie fotoluminescencji staje się funkcją pola elektrycznego:

$$I(F) = \frac{k_f}{k_f + k_n} [1 - \eta_0 \Omega(F)] I^*, \quad (6.2.1)$$

gdzie  $k_f$  i  $k_n$  oznaczają stałe szybkości odpowiednio promienistego i bezpromienistego zaniku stanu ekscypleksowego,  $I^*$  natomiast określa szybkość generacji kompleksów spotkaniowych ( ${}^1D^*..A_0$ ).



Rysunek 6.2.1. Diagram poziomów energii i procesów fotofizycznych w modelu fotogeneracji nośników ładunku w układzie dwuskładnikowym typu donator elektronu - akceptor elektronu

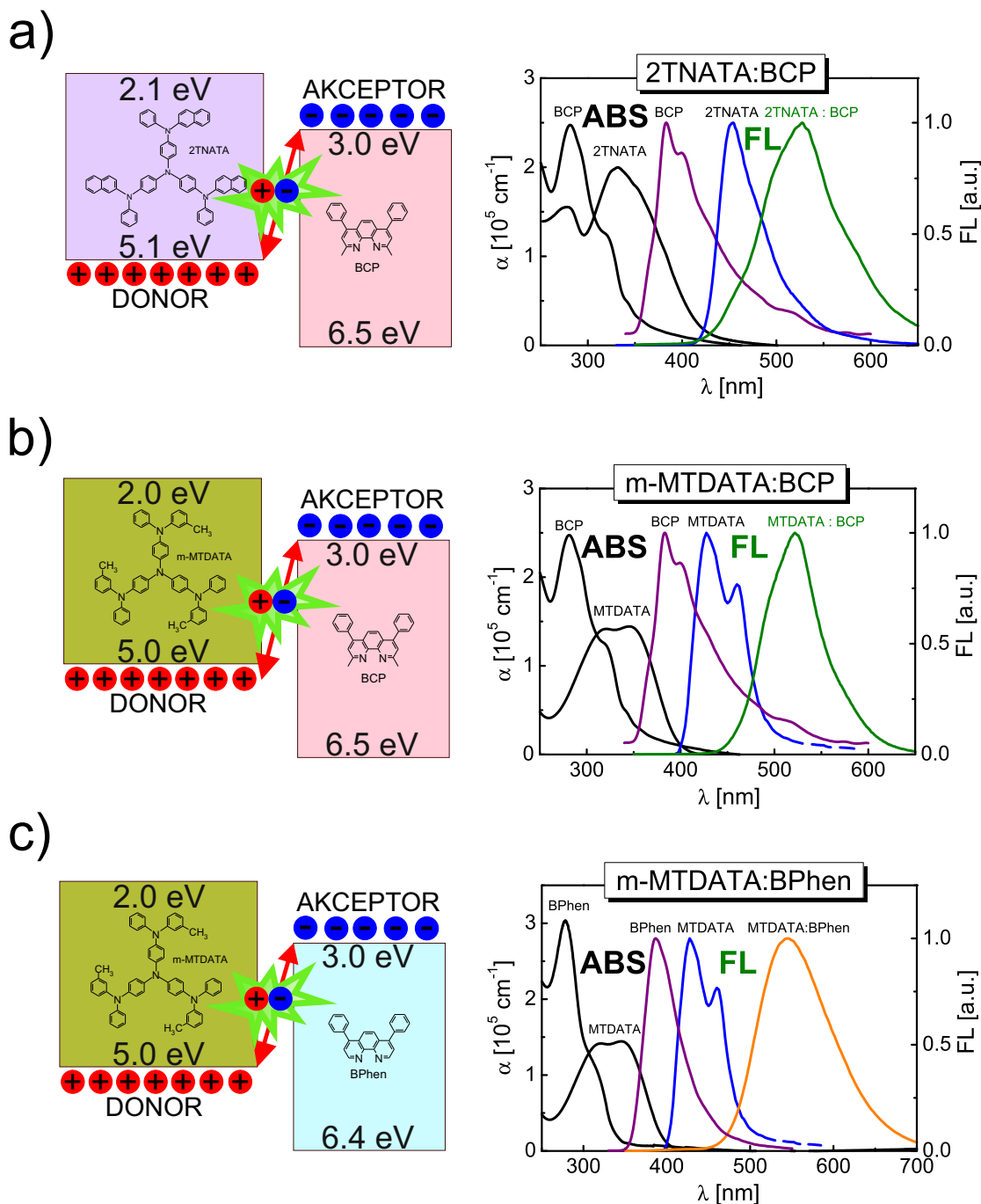
## 6.2.2. Elektromodulacja fotoluminescencji

Poniżej omówione zostaną charakterystyki polowe elektromodulowanej fotoluminescencji sygnału  $2\omega$ (EML) dla emisji globalnej, zarejestrowane dla cienkiej, 120-nanometrowej warstwy m-MTDATA:BCP, w warunkach oświetlania próbki światłem o długości fali  $\lambda_{wzb} = 313$  nm (kwadraty, rysunek 6.2.3) jak również  $\lambda_{wzb} = 365$  nm (kółka, rysunek 6.2.4). Dla porównania, zarówno na rysunku 6.2.3a, jak i 6.2.4a, naniesiono zależności sygnału elektroabsorpcji  $2\omega$ (EA) od wartości skutecznej pola elektrycznego  $F_{RMS}$  (romby, linia kropkowa), reprezentujące zmianę liczby zaabsorbowanych fotonów

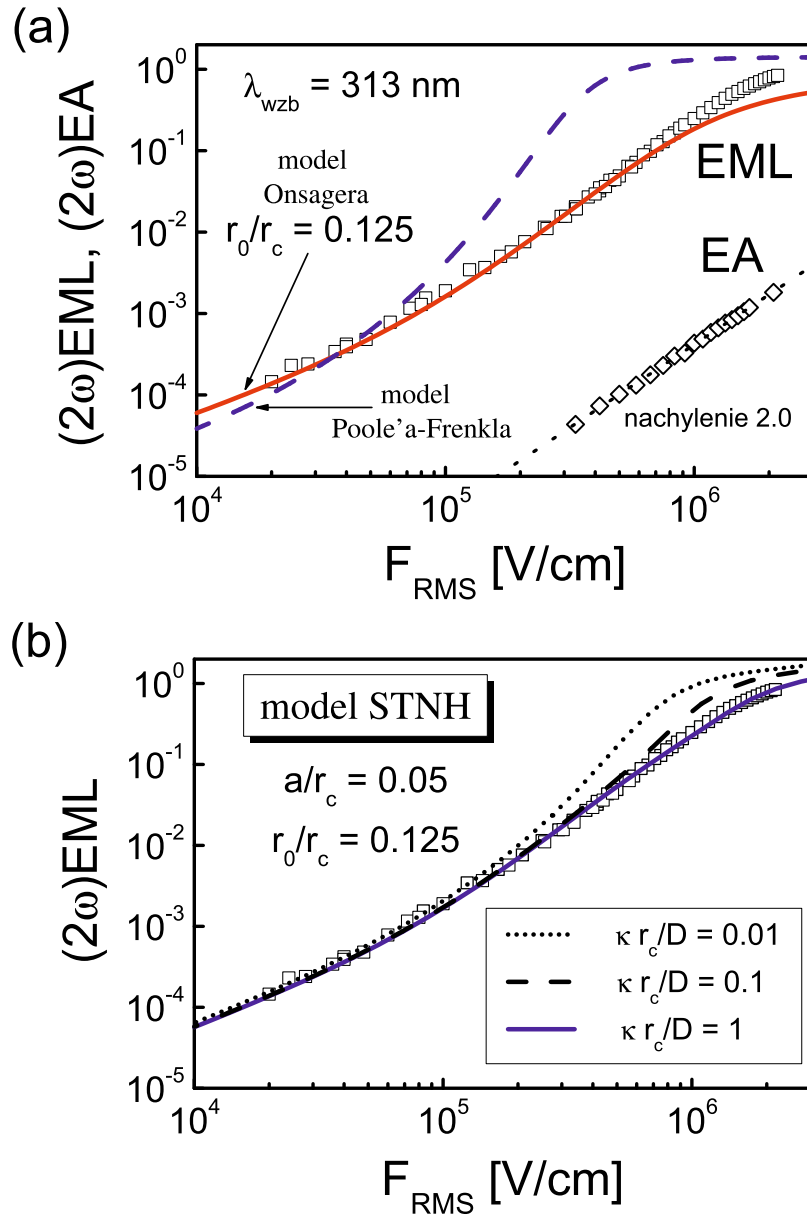
spowodowaną efektem Starka (patrz [144]). Jak widać, sygnały EA, proporcjonalne do kwadratu natężenia pola elektrycznego przyłożonego do próbki, mają wartości ponad dwa rzędy wielkości mniejsze niż sygnały EML, co oznacza, iż w rozważaniach na temat elektromodulowanej fotoluminescencji, wkład elektroabsorpcji do mierzonego sygnału EML można z powodzeniem pominąć. W obu przypadkach, przedstawionych na rysunkach 6.2.3 i 6.2.4, wykresy sygnału  $(2\omega)$ EML ujawniają istotnie rosnące wygaszenie fluorescencji wraz ze wzrostem pola elektrycznego, sięgające około 80 % w polu elektrycznym o natężeniu  $2 \cdot 10^6$  V/cm.

Duży sygnał elektromodulowanej fluorescencji pozwala wnioskować, że stany ekscypleksowe w układzie m-MTDATA:BCP tworzone są raczej w sposób pośredni, kanałem jonowym, tj. z uwzględnieniem stanu pośredniego par  $^1(D^+..A^-)$ , które zostały wytworzone w wyniku przeniesienia elektronu z cząsteczki donora na cząsteczkę akceptora, co przedstawia schemat na rysunku 6.2.1. Co istotne, ze względu na duży moment dipolowy par jonowych, szybkość przeniesienia elektronu, zgodnie z teorią transferu elektronu Marcusa [168], jest funkcją różnicy energii swobodnej Gibbsa  $\Delta G$  procesu separacji ładunku;  $\Delta G$  z kolei opisane jest funkcją drugiego rzędu natężenia zewnętrznego pola elektrycznego z powodu efektu Starka. Z tego względu, przyłożenie pola elektrycznego może w ogólności wpływać na wartość  $\Delta G$ , a tym samym na prawdopodobieństwo  $\eta_0$  utworzenia pary pierwotnej  $e-h$ , a więc na wygaszanie fluorescencji. Tak więc, elektromodulacja fluorescencji w badanym układzie dwuskładnikowym może być wynikiem efektu Starka lub może być wynikiem wspomaganej polem elektrycznym dysocjacji bliźniaczych par  $e-h$ . Rozważania teoretyczne na temat wpływu pola elektrycznego na wartość  $\Delta G$ , z punktu widzenia wygaszania fluorescencji w układzie donorowo-akceptorowym, przy różnych koncentracjach molekuł donora i akceptora rozmieszczonych przypadkowo w matrycy polimerowej, przeprowadzono w pracach [169, 170]. Jak zostało pokazane w pracy [169], dla  $\Delta G = 1$  eV co odpowiada układowi m-MTDATA:BCP (różnica poziomów LUMO w materiałach m-MTDATA i BCP - rysunek 6.2.2b), w polu elektrycznym o natężeniu w przybliżeniu  $F \approx 10^6$  V/cm należy się spodziewać 2% wygaszania fluorescencji. Dane eksperymentalne natomiast jasno pokazują, iż dla tej wartości pola elektrycznego w układzie m-MTDATA:BCP elektrycznopolowe wygaszanie fluorescencji jest na poziomie dużo wyższym, tj. powyżej 20%. Dlatego też w dalszych rozważaniach dotyczących elektromodulacji fotoluminescencji wpływ pola elektrycznego na energię swobodną  $\Delta G$  zostanie pominięty.





Rysunek 6.2.2. Diagramy poziomów energii orbitali frontalnych (lewa strona) oraz widma absorpcji monomerów - ABS, fluorescencji monomerowej - FL oraz ekscypleksowej - FL (prawa strona) dla układów dwuskładnikowych typu donator elektronu - akceptor elektronu: 2TNATA:BCP (a), m-MTDATA:BCP (b) oraz m-MTDATA:BPhen (c). Widma fluorescencji zostały unormowane do jedności. Wartości bezwzględne energii poziomów HOMO i LUMO zostały zaczerpnięte z prac: [171] w przypadku m-MTDATA, [172] - 2TNATA, [173, 174] - BCP i [175] - BPhen



Rysunek 6.2.3. Wykresy podwójnie logarytmiczne przedstawiające zależność sygnału  $(2\omega)\text{EML}$  (a, b) oraz sygnału  $(2\omega)\text{EA}$  (a) od natężenia pola elektrycznego dla warstwy m-MTDATA:BCP ( $d = 120 \text{ nm}$ ) wzbudzonej światłem o długości fali  $\lambda_{\text{wzb}} = 313 \text{ nm}$ . Oś odciętych przedstawia skuteczną wartość zewnętrznego pola elektrycznego. Kwadratami zaznaczono dane doświadczalne. W części (a) rysunku linie przedstawiają najlepsze dopasowanie na podstawie modelu Onsagera (linia ciągła -  $\varepsilon_r = 3.0$ ,  $r_0/r_c = 0.125$ ) oraz według modelu Poole'a Frenkla (linia przerywana -  $A_{\text{PF}} = 5 \cdot 10^4$ ,  $\varepsilon_r = 3.0$ ). Dla porównania (romby) naniesiono sygnał elektroabsorpcji (EA). Linia kropkowa ma nachylenie 2.0, co odpowiada efektowi Starka. W części (b) rysunku na dane doświadczalne naniesiono krzywe teoretyczne obliczone według modelu STNH dla trzech wartości szybkości wychwytu nośnika ładunku  $\kappa$ , przyjmując  $a/r_c = 0.05$  i  $r_0/r_c = 0.125$



Wyniki doświadczalne sygnału  $2\omega(EML)$  zdefiniowanego wzorem (5.3.4) porównywano z krzywymi teoretycznymi wyznaczonymi na gruncie różnych modeli teoretycznych dysocjacji par  $e-h$ , obliczając w zmiennym polu elektrycznym odpowiednie współczynniki Fouriera natężenia fotoluminescencji opisanego wzorem (6.2.1). Krzywe teoretyczne wyznaczone na podstawie modelu Poole'a-Frenkla zgodnie ze wzorem (3.1.8), przedstawiono na rysunkach 6.2.3a i 6.2.4a liniami przerywanymi. Jak łatwo zauważyć, podejście Poole'a-Frenkla (P-F) jest zdecydowanie nieodpowiednie do opisu procesu separacji par  $e-h$  w całym zakresie stosowanych pól elektrycznych. Jest to zrozumiałe i zgodne z literaturą przedmiotu [69, 176]. Zakładany w modelu P-F, jednoetapowy (tj. bez ruchu dyfuzyjnego) przeskocznik ładunku poprzez barierę potencjału jest bowiem raczej mało prawdopodobny w wąskopasmowych materiałach organicznych ze względu na wielkość promienia Onsagera  $r_c$ , który jest równy wielu odległościom międzycząsteczkowym ( $r_c = 187 \text{ \AA}$  dla  $\epsilon_r = 3.0$  i  $T = 298 \text{ K}$ ), jak również ze względu na silnie zlokalizowane orbitale molekularne. Warto dodać jeszcze, że charakterystyki polowe sygnału EML wyznaczone na gruncie modelu Brauna (wzór (3.1.21)) w układzie m-MTDATA:BCP [177] wykazują w zasadzie charakter zbliżony do krzywych teoretycznych modelu P-F przedstawionych na rysunkach 6.2.3a i 6.2.4a.

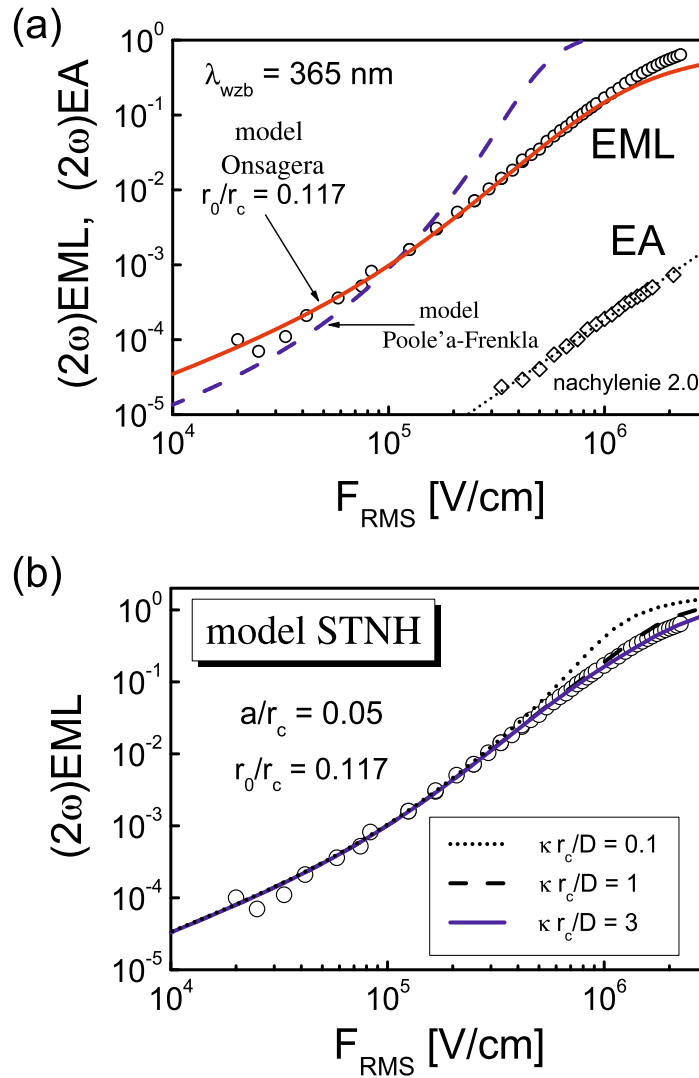
Wyniki doświadczalne zostały również dopasowane z wykorzystaniem zarówno modelu Onsagera, jak i modelu STNH. Należy przypomnieć, iż oba modele, w przeciwieństwie do modelu Poole'a-Frenkla zakładają dyfuzyjny ruch nośników ładunku (por. punkty 3.1.1.2 i 3.1.1.3); a w odróżnieniu do modelu Brauna odwołującego się do kinetyki procesu rekombinacji bimolekularnej we właściwy sposób opisują wieloetapowy proces rekombinacji i dysocjacji par bliźniaczych. W procedurach dopasowania odpowiednie parametry  $r_0/r_c$  i  $\eta_0$  zostały wyznaczone przy założeniu, iż względna przenikalność elektryczna,  $\epsilon_r = 3.0$ . W przypadku modelu Onsagera (wykreślonego liniami ciągłymi) krzywą z rysunku 6.2.3a otrzymano dla  $r_0/r_c = 0.125$  ( $r_0 = 23.4 \text{ \AA}$ ), podczas gdy krzywą z rysunku 6.2.4a sporządzono dla  $r_0/r_c = 0.117$  ( $r_0 = 21.9 \text{ \AA}$ ). W obu sytuacjach wartość  $\eta_0$  była taka sama,  $\eta_0 = 0.9$ . Jak widać, otrzymane w ten sposób krzywe teoretyczne dobrze odzwierciedlają wyniki doświadczalne dla sygnału  $(2\omega)EML$  w zakresie niskich i średnich pól elektrycznych, zawodzą natomiast w zakresie pól elektrycznych o natężeniu powyżej  $10^6 \text{ V/cm}$ .

Na rysunkach 6.2.3b i 6.2.4b zaprezentowano charakterystyki polowe sygnału  $(2\omega)EML$  wraz z wynikami dopasowania z wykorzystaniem modelu STNH. Obliczenia zostały przeprowadzone dla promienia sfery rekombinacji  $a/r_c = 0.05$  ( $a = 9.4 \text{ \AA}$ ) oraz dla trzech wartości szybkości rekombinacji końcowej (wychwytu nośnika)  $\kappa r_c/D$ . W każdym z przypadków, w obszarze niskiego pola elektrycznego krzywe wyznaczone na

podstawie modelu STNH dobrze odzwierciedlają dane eksperymentalne  $2(\omega) EML$ . W zakresie pól elektrycznych pośrednich oraz pola wysokiego, w większości przypadków zaobserwowano odchylenie w górę krzywych teoretycznych w stosunku do krzywych eksperymentalnych. Odchylenie to maleje wraz ze wzrostem wartości parametru  $\kappa r_c/D$ . Jak zaprezentowano na rysunkach 6.2.3b i 6.2.4b, procedura dopasowania pozwoliła oszacować wartość parametru  $\kappa r_c/D$ , który dla  $a/r_c = 0.05$  ( $a = 9.4 \text{ \AA}$ ) wynosi  $\kappa r_c/D = 1$  (przy  $\lambda_{\text{wzb}} = 313 \text{ nm}$ ) lub  $\kappa r_c/D = 3$  (przy  $\lambda_{\text{wzb}} = 365 \text{ nm}$ ). Wartości szybkości rekombinacji końcowej  $\kappa$  mogą zostać wyznaczone na podstawie wartości parametru  $\kappa r_c/D$  pod warunkiem, iż znane są wartości ruchliwości nośników ( $\mu_h, \mu_e$ ), dla których można z kolei wyznaczyć współczynniki dyfuzji, przy wykorzystaniu relacji Einsteina  $D = \mu k_B T/e$ . Ruchliwość nośników ładunku w organicznych układach mieszanych zależy między innymi od cech morfologicznych i stopnia nieuporządkowania molekuł, a więc, co istotne, od warunków przygotowania badanych warstw. Wiarygodne wartości dla układu dwuskładnikowego m-MTDATA:BCP nie są znane. Niemniej jednak, w pracy [178] dla dendrymeru m-MTDATA ruchliwość dziur w polu elektrycznym  $F = 10^5 \text{ V/cm}$  wyniosła  $\mu_h = 2.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , podczas gdy ruchliwość elektronów w warstwie BCP [179] oszacowano na poziomie  $\mu_e = 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  w polu elektrycznym  $F = 7 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ . W związku z powyższym założono, iż wartości ruchliwości zarówno dla  $\mu_h$  jak i  $\mu_e$ , w układzie mieszanym m-MTDATA:BCP są niższe z powodu nieuporządkowanej struktury naporowanej warstwy, ale nadal spełniają nierówność  $\mu_h > \mu_e$ , podobnie jak w przypadku pojedynczych składników. Zakładając następnie, że wypadkowa (względna) ruchliwość nośników ładunku zbliżających się do centrum (sfery) rekombinacji w warstwie mieszanej nie przekroczy ruchliwości dziur w materiale m-MTDATA, oszacowano górną granicę dla współczynnika dyfuzji,  $D \approx 7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , co przy,  $\kappa r_c/D = 1$ , daje wartość szybkości rekombinacji końcowej par,  $\kappa \approx 0.4 \text{ cm/s}$ . W pracy [52], autorzy dla próżniowo naporowanych warstw  $\text{Alq}_3$  otrzymali wartość  $\kappa$  zbliżoną do wartości wyznaczonej dla układu m-MTDATA:BCP,  $\kappa \approx 0.2 \text{ cm/s}$ . W takiej sytuacji, biorąc do obliczeń  $a = 9 \text{ \AA}$ , wyznaczono czas rekombinacji pary  $^1(D^+..A^-)$ ,  $\tau = a/\kappa \approx 225 \text{ ns}$ , który pozostaje w zgodzie z wartością wyznaczoną metodą czasu zaniku fotoluminescencji dla układu m-MTDATA:BPhen,  $\tau \approx 200 \text{ ns}$  [180], wskazując na istotny wkład procesu rekombinacji bliźniaczej do czasu zaniku fotoluminescencji.

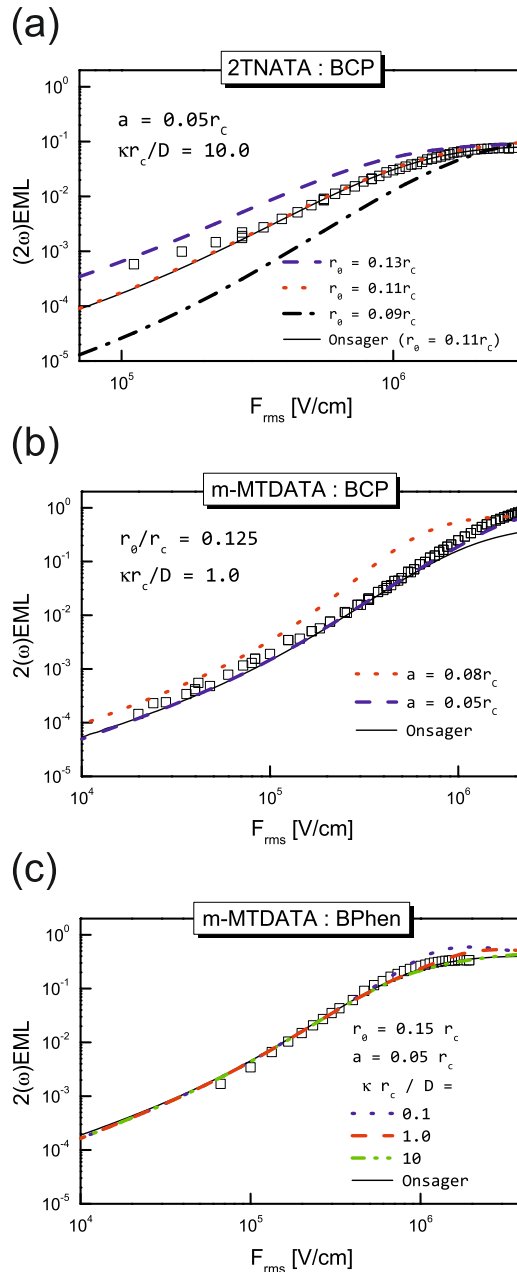
Reasumując należy zaznaczyć, iż promień sfery rekombinacji  $a$  wynikający z obliczeń ma wartość zbliżoną do średniej odległości międzycząsteczkowej,  $\bar{r} = 8.5 \text{ \AA}$ , oszacowanej dla układu m-MTDATA:BCP. Oznacza to, że na gruncie modelu STNH końcowy proces rekombinacji par  $^1(D^+..A^-)$  przebiega ze skończoną szybkością na sferze o promieniu rekombinacji równym odległości międzycząsteczkowej.





Rysunek 6.2.4. Wykresy podwójnie logarytmiczne przedstawiające zależność sygnału  $(2\omega)EML$  (a, b) oraz sygnału  $(2\omega)EA$  (a) od natężenia pola elektrycznego dla warstwy m-MTDATA:BCP ( $d = 120$  nm) wzbudzonej światłem o długości fali  $\lambda_{wzb} = 365$  nm. Oś odciętych przedstawia skuteczną wartość zewnętrznego pola elektrycznego. Kółkami zaznaczono dane doświadczalne EML. W części (a) rysunku linie przedstawiają najlepsze dopasowanie na podstawie modelu Onsagera (linia ciągła -  $\epsilon_r = 3.0$ ,  $r_0/r_c = 0.117$ ) oraz według modelu Poole'a Frenkla (linia przerywana -  $A_{PF} = 10^5$ ,  $\epsilon_r = 4.0$ ). Dla porównania (romby) naniesiono sygnał elektroabsorpcji (EA). Linia kropkowa ma nachylenie 2.0, co odpowiada efektowi Starka. W części (b) rysunku na dane doświadczalne naniesiono krzywe teoretyczne obliczone według modelu STNH dla trzech wartości szybkości rekombinacji  $\kappa$ , przyjmując  $a/r_c = 0.05$  i  $r_0/r_c = 0.117$

Pomiary elektromodulowanej fotoluminescencji przeprowadzono dodatkowo dla dwóch innych układów dwuskładnikowych typu donor elektronu - akceptor elektronu: 2TNATA:BCP oraz m-MTDATA:BPhen. Wyniki pomiarów wraz z naniesionymi krzy-



Rysunek 6.2.5. Charakterystyki połowe sygnału  $(2\omega)$  EML dla trzech układów dwuskładnikowych typu donor elektronu - akceptor elektronu. Pomiary elektromodulowanej fotoluminescencji wykonano przy długości fali światła wzbudzającego  $\lambda_{wzb} = 313\text{nm}$ . Przy pomocy kwadratów zaznaczono wyniki eksperymentalne dla poszczególnych układów. Liniami ciągłymi naniesiono krzywe teoretyczne wyznaczone na podstawie trójwymiarowego modelu Onsagera, a liniami przerywanymi - krzywe teoretyczne wyznaczone za pomocą modelu STNH. Wartości odpowiednich parametrów dopasowania zostały przedstawione na każdej z części rysunku. Czulość procedury dopasowania na zmianę wartości parametrów  $r_0$ ,  $a$  i  $\kappa$  została pokazana odpowiednio w części a), b) i c) rysunku

wymi teoretycznymi zostały przedstawione na rysunku 6.2.5. Wyniki doświadczalne (kwadraty) zostały dopasowane krzywymi, wyznaczonymi na podstawie modeli Onsagera i STNH. W przypadku modelu Onsagera parametrami dopasowania były promień pary  $r_0$  oraz pierwotna wydajność  $\eta_0$ . W przypadku modelu STNH zakładano, że wartości parametrów  $\eta_0$  i  $r_0$  są takie same jak dla modelu Onsagera, a dopasowaniu podlegał parametr  $\kappa r_c/D$  dla kilku wybranych wartości  $a/r_c$ . W obliczeniach przyjęto  $r_c = 187 \text{ \AA}$ ,  $\varepsilon_r = 3.0$  oraz  $T = 298 \text{ K}$ . Jak można zauważyć, oba podejścia teoretyczne dość dobrze odzwierciedlają charakterystyki polowe sygnału  $2(\omega)\text{EML}$ . W przypadku układu 2TNATA:BCP obserwuje się jednak pewną rozbieżność w zakresie niskich pól elektrycznych. Z kolei w układzie m-MTDATA:BCP w zakresie wysokiego pola elektrycznego widać odchylenie w dół krzywej teoretycznej modelu Onsagera względem punktów doświadczalnych. Ponadto, model STNH zawodzi w zakresie wysokich pól elektrycznych, dla małych wartości parametru  $\kappa r_c/D$ , co zostało pokazane na rysunku 6.2.5c dla układu mieszanego m-MTDATA:BPhen. Użycie wartości promienia rekombinacji  $a$  większego niż  $0.05r_c$  powoduje raczej słabą jakość dopasowania, co pokazano na rysunku 6.2.5b.

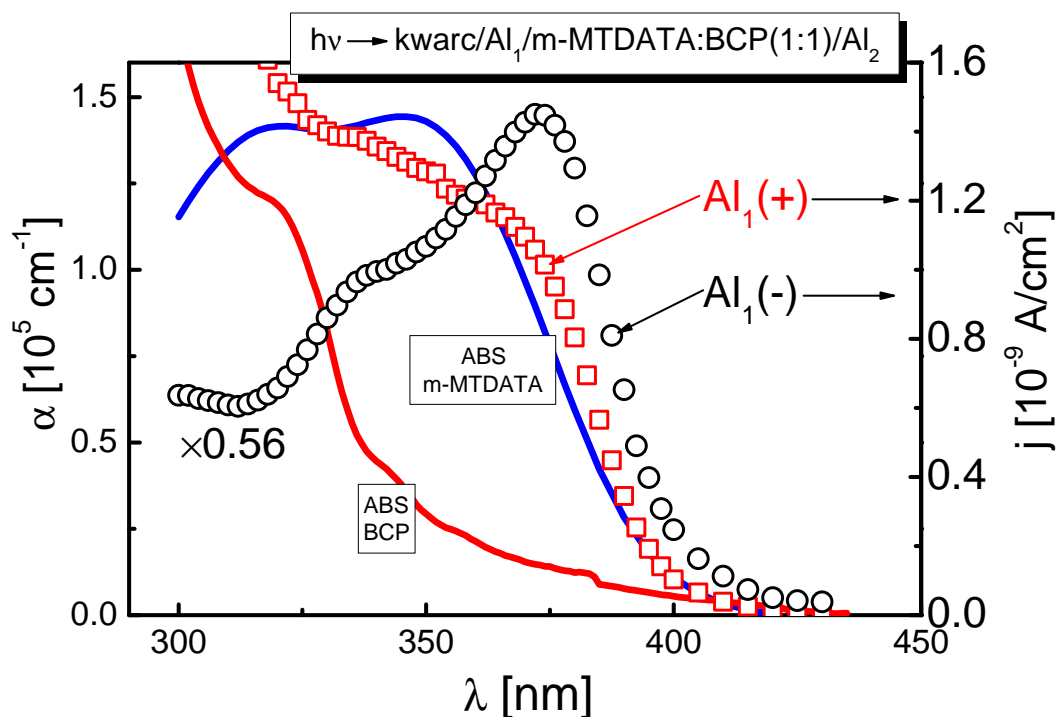
W tabeli 6.2 zestawiono wartości parametrów najlepszego dopasowania krzywych teoretycznych do wyników eksperymentalnych. Stwierdzono, iż w badanych układach mieszanych można założyć promień rekombinacji  $a$  równy w przybliżeniu średniej odległości międzycząsteczkowej w sieci krystalicznej. Ponadto okazało się, że promienie par pierwotnych  $r_0$ , równe 2 – 3 odległościom międzycząsteczkowym w typowych sieciach krystalicznych, wykazują tendencję rosnącą w szeregu: 2TNATA:BCP, m-MTDATA:BCP, m-MTDATA:BPhen. Wydajność tworzenia par pierwotnych  $\eta_0$  wynosi 0.9, 0.8 i 0.3 odpowiednio dla układów m-MTDATA:BCP, m-MTDATA:BPhen i 2TNATA:BCP. Wskazuje to na fakt, iż w pierwszych dwóch układach mieszanych stan ekscypleksowy powstaje w sposób pośredni, z uwzględnieniem stanu tworzenia pary jonowej. W trzecim układzie 2TNATA:BCP stan ekscypleksowy tworzony jest w większym stopniu w sposób bezpośredni, co również znajduje odzwierciedlenie w wielkości sygnału wygaszania fotoluminescencji (rysunek 6.2.5).

Tablica 6.2. Parametry dopasowania krzywych EML oraz wartości sygnału MPL dla trzech układów dwuskładnikowych

Badane układy	$\kappa r_c/D$	$a [\text{Å}]$	Promień pary (e-h) $[\text{Å}]$	MPL [%]
m-MTDATA:BPhen	1-10	9.4	27.1	0.43
m-MTDATA:BCP	0.1-1	9.4	23.4	0.24
2TNATA:BCP	10-100	9.4	20.6	0.10

### 6.2.3. Fotoprzewodnictwo

W rozpatrywanych układach dwuskładnikowych (kwarc/ $Al_1$ /donor elektronu : akceptor elektronu/ $Al_2$ ), poszczególne składniki są uważane za przewodniki nośników ładunku jednego znaku, tj. dziur w przypadku materiałów typu donor elektronu: m-MTDATA i 2TNATA oraz elektronów w przypadku materiałów typu akceptor elektronu: BCP i BPhen. W układach w postaci warstwy mieszanej, fotoprąd powstaje zatem w wyniku ruchu obu typów nośników ładunku w kierunku do przeciwnie spolaryzowanych elektrod Al.

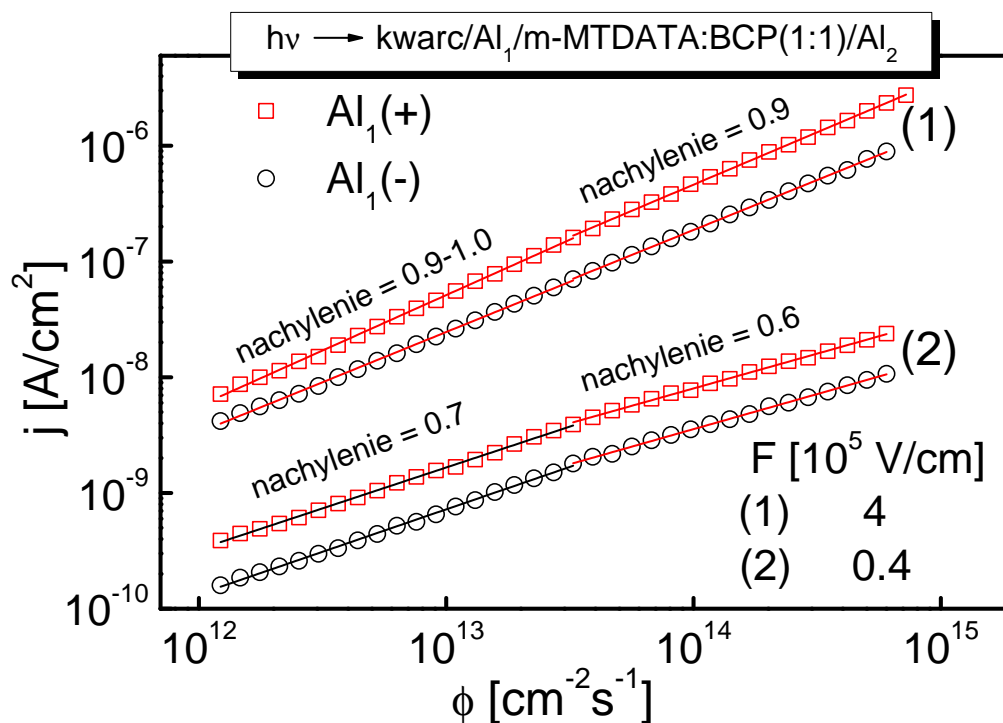


Rysunek 6.2.6. Widmo fotoprądu dla układu m-MTDATA:BCP w warunkach oświetlenia dodatnio ( $Al_1(+)$ , kwadraty) i ujemnie ( $Al_1(-)$ , kółka) spolaryzowanej elektrody podłożowej. Do próbki o grubości  $d = 250$  nm przyłożono pole elektryczne o natężeniu  $F = 4 \cdot 10^4$  V/cm. Warstwę mieszaną oświetlano od strony elektrody podłożowej strumieniem fotonów o natężeniu  $\Phi = 10^{13}$   $cm^{-2}s^{-1}$ . Dla porównania liniami ciągłymi zostały naniesione widma absorpcji poszczególnych związków chemicznych

Na rysunku 6.2.6 zaprezentowano widma gęstości fotoprądu zmierzone zarówno w przypadku dodatnio ( $j_+$ ), jak i ujemnie ( $j_-$ ) spolaryzowanej elektrody podłożowej, dla próbki o grubości  $d = 250$  nm, w polu elektrycznym  $F = 4 \cdot 10^4$  V/cm i dla strumienia fotonów  $\Phi = 10^{13}$   $cm^{-2}s^{-1}$  penetrujących badaną warstwę. Dla porównania linią ciągłą naniesiono widma absorpcji (ABS) materiałów m-MTDATA i BCP. Liniowy współ-

czynnik absorpcji  $\alpha$ , który został odłożony na osi rzędnych, został wyznaczony przy wykorzystaniu prawa Lamberta-Beera (wzór 2.3.3). Jak widać, zachowanie mierzonego fotoprądu zależy od polaryzacji oświetlanej elektrody podłożowej. W przypadku dodatnio spolaryzowanej elektrody  $Al_1(+)$ , fotoprąd  $j_+$  (kwadraty) maleje monotonicznie wraz ze wzrostem długości fali światła padającego. W sytuacji, gdy oświetlamy ujemnie spolaryzowaną elektrodę podłożową  $Al_1(-)$ , wartość gęstości fotoprądu  $j_-$  jest znacznie mniejsza niż w przypadku odwrotnej polaryzacji i osiąga wyraźne maksimum. Aby jakościowo wytłumaczyć przebieg obu krzywych należy zwrócić uwagę na fakt, iż fotoprąd w układach donorowo-akceptorowych powstaje poprzez równoczesny ruch dziur (ruchliwość dziur -  $\mu_h$ ) i elektronów (ruchliwość elektronów -  $\mu_e$ ) do elektrod o odpowiedniej polaryzacji. W układzie m-MTDATA:BCP warstwa mieszana pełni rolę jednocześnie transportera dziur i elektronów, przy czym rozsądnie jest założyć, że  $\mu_h > \mu_e$  [178, 179]. W zakresie długości fali światła wzbudzającego (310 – 380) nm, wartość liniowego współczynnika absorpcji m-MTDATA znacznie przewyższa współczynnik absorpcji BCP. Fakt ten sugeruje, iż energia jest absorbowana głównie przez molekuły m-MTDATA. Ponadto, słabe nakładanie się widma emisji molekuł m-MTDATA i widma absorpcji molekuł BCP (rysunek 6.2.2b, prawa strona) sprawia, że bezpromienisty transfer energii typu Förstera z m-MTDATA do BCP jest mało wydajny. Wobec tego nośniki ładunku są generowane w procesie dysocjacji ekscytanu singletowego m-MTDATA na złączu wytworzonym przez oba komponenty układu dwuskładnikowego. Proces dysocjacji jest dodatkowo wzmocniony w wyniku dużej różnicy (około 1 eV - patrz rysunek 6.2.2b, lewa strona) pomiędzy powinowactwem elektronowym BCP i m-MTDATA. Należy zauważyć, iż w rozpatrywanym zakresie długości fali światła wzbudzającego, 250-nanometrowa warstwa jest tylko częściowo penetrowana przez światło, np. długości fali światła  $\lambda = 350\text{nm}$  odpowiada głębokość penetracji światła  $L_a = \bar{\alpha}^{-1} \approx 113\text{nm}$  ( $\bar{\alpha}$  oznacza wartość liniowego współczynnika absorpcji mieszaniny dwuskładnikowej). Zatem, dodatnio spolaryzowana, oświetlana elektroda podłożowa  $Al_1(+)$  przyciąga a następnie neutralizuje swobodne elektrony wygenerowane w części oświetlanej próbki, podczas gdy dziury poruszając się w kierunku przeciwległej - ujemnie spolaryzowanej elektrody - dają wkład do fotoprądu  $j_+$ . Przy odwrotnie spolaryzowanej elektrodzie podłożowej, to dziury są przyciągane przez elektrodę podłożową, a elektrony - których ruchliwość jest mniejsza w układzie m-MTDATA:BCP - podążają do przeciwnej elektrody, dając wkład do fotoprądu. W związku z powyższym, obserwuje się relację,  $j_+ > j_-$ , w badanym zakresie widmowym. Dla warstwy organicznej, równomiernie oświetlonej, tj. w zakresie małych wartości liniowego współczynnika absorpcji, wartości gęstości obu fotoprądów nie powinny zbytnio się różnić bez względu

na to, czy próbka jest oświetlana przez dodatnio czy ujemnie spolaryzowaną elektrodę podłożową. Sytuacja ta jest widoczna na rysunku 6.2.6 dla długości fal powyżej 380 nm. W związku z tym można stwierdzić, iż fotoprądy w układzie dwuskładnikowym są generowane głównie w objętości próbki.



Rysunek 6.2.7. Wykres podwójnie logarytmiczny przedstawiający gęstość fotoprądu w funkcji natężenia strumienia fotonów padających na próbkę dla dodatnio Al<sub>1</sub>(+) i ujemnie Al<sub>1</sub>(-) spolaryzowanej elektrody podłożowej. Liniami ciągłymi przedstawiono najlepsze dopasowanie funkcją liniową wyników eksperymentalnych

Na proces generacji objętościowej nośników ładunku w układach dwuskładnikowych wskazują również zależności oświetleniowe pokazane na rysunku 6.2.7, tj. charakterystyki fotoprądu mierzonego w warunkach oświetlenia dodatnio spolaryzowanej elektrody podłożowej,  $j_+$  (kwadraty) oraz w sytuacji odwrotnej,  $j_-$  (kółka). Zależności te zostały zarejestrowane dla próbki o grubości  $d = 250$  nm, w warunkach oświetlenia światłem z zakresu silnej absorpcji dla obu materiałów, tj. przy  $\lambda_{wzb} = 313$  nm. W silnym polu elektrycznym  $F = 4 \cdot 10^5$  V/cm obie zależności fotoprądowe są praktycznie liniowe w całym zakresie zastosowanego strumienia fotonów, ( $10^{12} - 10^{15}$ ) cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>, co powszechnie jest tłumaczone rekombinacją bliźniaczą elektronów i dziur (czyli nośników ładunku pochodzących z tego samego aktu absorpcji fotonu). Ze zmniejszeniem zewnętrznego pola elektrycznego ( $F = 4 \cdot 10^4$  V/cm) funkcje  $j_+(\Phi)$  oraz  $j_-(\Phi)$  stają się

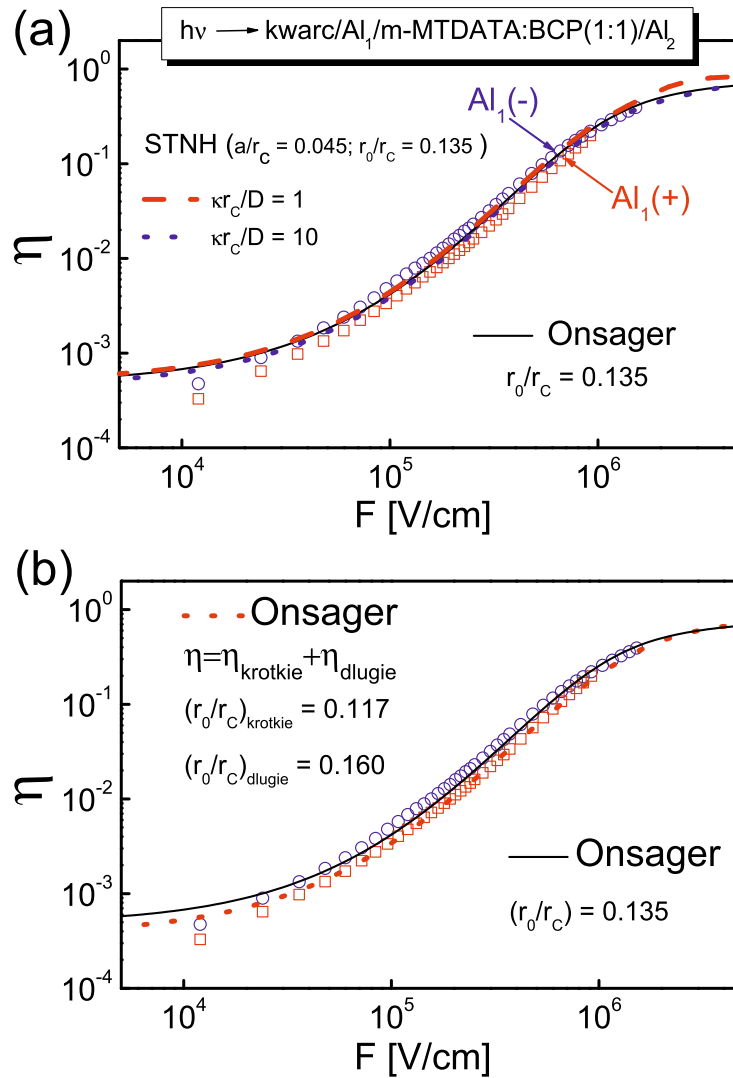


podliniowe, o nachyleniu 0.7 lub 0.6, w zależności od strumienia fotonów. Ten stan rzeczy w warunkach mniejszej prędkości dryfu jest związany z rekombinacją bimolekularną (objętościową) dziur i mniej ruchliwych elektronów. Analogiczne zachowanie gęstości fotoprądu w funkcji strumienia fotonów zaobserwowano w pracy [181] w przypadku warstwy m-MTDATA:BPhen.

Poniżej przedstawiono analizę procesu dysocjacji par elektron-dziura,  ${}^1(D^+..A^-)$ , prowadzącego do fotogeneracji nośników ładunku w objętości układu dwuskładnikowego pod wpływem przyłożonego do próbki zewnętrznego pola elektrycznego  $F$ . Zgodnie ze schematem 6.2.1, dysocjacja par  ${}^1(D^+..A^-)$  jest procesem alternatywnym do procesu rekombinacji bliźniaczej prowadzącego do powstania stanów ekscypleksowych  ${}^1(DA)^*$ . Do analizy dysocjacji par  ${}^1(D^+..A^-)$  w objętości próbki zastosowano zarówno model Onsagera, jak również jego rozwinięcie przez Sano-Tachiyę-Noolandiego-Honga (model STNH) uwzględniające rekombinację nośników ładunku zachodzącą na sferze o promieniu  $a$  ze skończoną szybkością  $\kappa$  (patrz punkt 3.1.1.3). Wydajność fotogeneracji nośników ładunku  $\eta_+(F)$  i  $\eta_-(F)$  wyznaczono ze wzoru (6.1.2), biorąc do obliczeń odpowiednie gęstości fotoprądów  $j_+$  i  $j_-$ , uzyskane w konfiguracji  $h\nu \rightarrow \text{kwarc}/\text{Al}_1/\text{m-MTDATA:BCP}/\text{Al}_2$ , przy polaryzacji dodatniej i ujemnej elektrody podłożowej  $\text{Al}_1$ .

Charakterystyki polowe fotoprądów oraz wyniki dopasowania odpowiednimi krzywymi teoretycznymi zostały pokazane na rysunku 6.2.8. Na rysunku 6.2.8a przedstawiono zależności eksperymentalne  $\eta_+(F)$  (kwadraty) oraz  $\eta_-(F)$  (kółka) wyznaczone dla próbki o grubości  $d = 250 \text{ nm}$ , równomiernie oświetlanej światłem o długości fali  $\lambda_{\text{wzb}} = 390 \text{ nm}$  i strumieniu fotonów  $\Phi = 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Po pierwsze, niezależnie od zastosowanego podejścia teoretycznego, w zakresie niskich pól elektrycznych obserwuje się odchylenie w górę krzywych teoretycznych od punktów doświadczalnych, co jest powszechnym problemem w tego typu sytuacjach, ponieważ w tym zakresie zaangażowana jest również rekombinacja bimolekularna nośników ładunku. Ponadto, pole elektryczne  $F$  występujące w próbce jest zmodyfikowane przez pewien (niewielki) ładunek przestrzenny w niej uwięziony i wobec tego wartość natężenia wypadkowego pola elektrycznego nie jest zgodna z wartością określoną przez stosunek  $\frac{U}{d}$ . Krzywe oparte na modelu STNH uzyskano dla promienia sfery  $\frac{a}{r_c} = 0.045$ , czyli dla  $a = 8.4 \text{ \AA}$ . Dopasowania wykonano przy użyciu  $\eta_0 = 0.8$ ,  $r_0/r_c = 0.135$  ( $r_0 = 25.3 \text{ \AA}$ ) dla dwóch wartości parametru szybkości wychwyty nośnika:  $\frac{\kappa r_c}{D} = 1$  (linia kreskowa) i  $\frac{\kappa r_c}{D} = 10$  (linia kropkowa). Jak łatwo zauważyć, dla wysokich wartości natężeń pola elektrycznego, powyżej około  $10^5 \text{ V/cm}$ , obie krzywe teoretyczne dobrze odtwarzają wyniki eksperymentalne  $\eta_+(F)$  i  $\eta_-(F)$ . Niemniej, w zakresie jeszcze silniejszego pola elektrycznego, o natężeniu przekraczającym  $8 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ , dopasowanie krzywą z parametrem  $\frac{\kappa r_c}{D} = 1$

ma tendencję do nieznacznego odchylenia się w górę w stosunku do wyników eksperymentalnych. Dane doświadczalne zostały również dopasowane krzywą wyznaczoną na gruncie modelu Onsagera (linia ciągła), z wykorzystaniem tych samych wartości parametrów co przy procedurze dopasowania według modelu STNH ( $\eta_0 = 0.8$ ,  $r_0/r_c = 0.135$ ). Jak widać, oba modele dobrze odtwarzają wyniki eksperymentalne w zakresie pól o natężeniu powyżej około  $5 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ . Należy przypomnieć, iż model Onsagera - pomimo iż często wykorzystywany do opisu procesu dysocjacji par  $e-h$  w organicznym ciele stałym - nie pozwala wyznaczyć wartości promienia ( $a$ ) rekombinacji końcowej tych par, zakładając z góry  $a = 0$ . Co ważne, zastosowanie modeli Onsagera i STNH do opisu wyników fotoprądowych umożliwia porównanie parametrów par  $e-h$  biorących udział w procesie fotogeneracji nośników ładunku, z parametrami par  $e-h$  uczestniczących w procesie rekombinacji prowadzącym do fluorescencji ekscypleksowej (pomiaru EML - rysunek 6.2.4). Należy wspomnieć, iż najlepsze dopasowanie danych doświadczalnych EML na podstawie modelu STNH (rysunek 6.2.4b) uzyskano dla wartości promienia sfery rekombinacji,  $a/r_c = 0.05$  ( $a = 9.4 \text{ \AA}$ ). Na rysunku 6.2.4b widać również, iż dolna granica szybkości rekombinacji końcowej jest z zakresu  $0.1 < \frac{\kappa r_c}{D} < 3$  dla par pierwotnych o promieniu  $r_0 = 22 \text{ \AA}$  ( $r_0/r_c = 0.117$ ), tj. par  $^1(D^+..A^-)$ , które w wyniku rekombinacji bliźniaczej tworzą stany fluorescencji ekscypleksowej  $^1(DA)^*$  (por. schemat przedstawiony na rysunku 6.2.1). Analogicznie, w wyniku odpowiedniego dopasowania krzywych fotoprądowych pokazanych na rysunku 6.2.8, otrzymuje się wartość promienia sfery rekombinacji  $a = 8.4 \text{ \AA}$  dla parametru szybkości końcowej rekombinacji z zakresu,  $1 < \frac{\kappa r_c}{D} < 10$  i dla par pierwotnych o promieniu  $r_0 = 25.3 \text{ \AA}$  ( $r_0/r_c = 0.135$ ), tj. par  $^1(D^+..A^-)$ , które w wyniku dysocjacji dają wkład do fotoprądu. Jak widać, promienie  $r_0$  par  $e-h$  uzyskane na podstawie analizy pomiarów fotoprądowych są zdecydowanie większe od analogicznych promieni uzyskanych w pomiarach optycznych (EML). Aby przeprowadzić spójną interpretację wyników fotoprądowych i optycznych założono, że w generacji fotoprądu uczestniczą dwa rodzaje par  $^1(D^+..A^-)$ : o krótkim ( $r_{0\text{krótkie}}$ ) i długim ( $r_{0\text{długie}}$ ) promieniu. Założono ponadto, że rekombinacja bliźniacza par krótkich prowadzi do powstania ekscypleksów zanikających promieniście, pary długie natomiast - oprócz wydajnej dysocjacji na swobodne nośniki ładunku - zanikają bezpromieniście do stanu podstawowego ( $D + A$ ) i wobec tego nie dają wkładu do sygnału EML. Mając to na uwadze, przeprowadzono kolejną procedurę dopasowania, w której wyniki eksperymentalne z rysunku 6.2.8a zostały dopasowane krzywą wyznaczoną według modelu Onsagera, reprezentującą dwie składowe wydajności fotogeneracji ładunku ( $\eta = \eta_{\text{krótkie}} + \eta_{\text{długie}}$ ). Obie składowe, wyznaczone są odpowiednio dla krótkich i długich par  $^1(D^+..A^-)$ . Wyniki tych obliczeń zostały przedstawione linią przerywaną



Rysunek 6.2.8. Zależność wydajności fotogeneracji nośników ładunku  $\eta$  od natężenia przyłożonego pola elektrycznego. Fotoprąd mierzono dla próbki o grubości  $d = 250$  nm wzbudzanej światłem o długości fali  $\lambda_{wzb} = 390$  nm, w konfiguracji pokazanej u góry części (a) rysunku. Dane eksperymentalne przedstawione są w postaci kwadratów i kółek, odpowiednio dla dodatnio i ujemnie spolaryzowanej elektrody podłożowej. W części (a) rysunku naniesiono krzywe teoretyczne uzyskane na podstawie modelu Onsagera (linia ciągła) i modelu STNH (linie przerywane) dla  $\eta_0 = 0.8$  i  $r_0/r_c = 0.135$ . W przypadku modelu STNH wartości parametrów rekombinacji końcowej ( $a$ ,  $\kappa$ ) są podane na rysunku. W części (b) linią kropkową zaznaczono najlepsze dopasowanie według modelu Onsagera, zakładając kombinację krótkich i długich promieni par  $e-h$ , biorących udział w procesie fotogeneracji nośników ładunku

na rysunku 6.2.8b. Do obliczeń  $\eta_{krótkie}$  wzięto wartość promienia  $r_0/r_c = 0.117$  ( $r_{0krótkie} = 22 \text{ \AA}$ ) uzyskaną z analizy pomiarów EML,  $\eta_{dlugie}$  obliczono natomiast z odpowiednio

większym promieniem,  $r_0/r_c = 0.160$  ( $r_{0\text{dłgie}} = 30 \text{ \AA}$ ), wynikającym z najlepszego dopasowania do wyników eksperymentalnych wydajności  $\eta$ . Dla porównania, linią ciągłą naniesiono krzywą Onsagera (wziętą z rysunku 6.2.8a) wyznaczoną dla jednego rodzaju par o promieniu  $r_0/r_c = 0.135$ . Jak łatwo zauważyć, obie krzywe Onsagera, zarówno dla jednego rodzaju, jak i dwóch rodzajów par, zadowalająco odtwarzają wyniki doświadczalne w zakresie średnich i wysokich pól elektrycznych. Co ciekawe, krzywa składająca się z dwóch komponentów lepiej odzwierciedla wyniki doświadczalne w zakresie niskich pól elektrycznych. Wskazuje to na fakt, iż źródłem fotoprądów w układzie m-MTDATA:BCP mogą być zarówno pary  $^1(D^+ \dots A^-)$  o krótkim ( $r_0 = 22 \text{ \AA}$ ), jak i długim promieniu ( $r_0 = 30 \text{ \AA}$ ).

Podsumowując warto zaznaczyć, iż zależna od pola elektrycznego dysocjacja par  $e-h$ , obserwowana w pomiarze fotoprądu, jak również w pomiarze wygaszania fotoluminescencji, była analizowana w pracy [181] w układzie dwuskładnikowym, m-MTDATA:BPhen. Jednakże w modelu separacji skokowej (hopping separation, HS), zastosowanym w tym artykule założono nierealistycznie, iż początkowa separacja ( $r_0$ ) pierwotnych par  $e-h$  jest tak duża, że można zaniedbać siły przyciągania elektrostatycznego. W cytowanej pracy dysocjacja par  $e-h$  na swobodne nośniki ładunku zachodziła jednoetapowo poprzez pojedynczy, aktywowany termicznie skok przez barierę potencjału (uwarunkowaną oddziaływaniem międzymolekularnym) modyfikowaną zewnętrznym polem elektrycznym. Oznaczało to wobec tego pominięcie dyfuzyjnego (wieloetapowego) mechanizmu dysocjacji par  $e-h$ , który w przypadku ośrodka ciągłego powinien być opisywany z zastosowaniem formalizmu Onsagera (STNH).

#### 6.2.4. Magnetofotoprądy

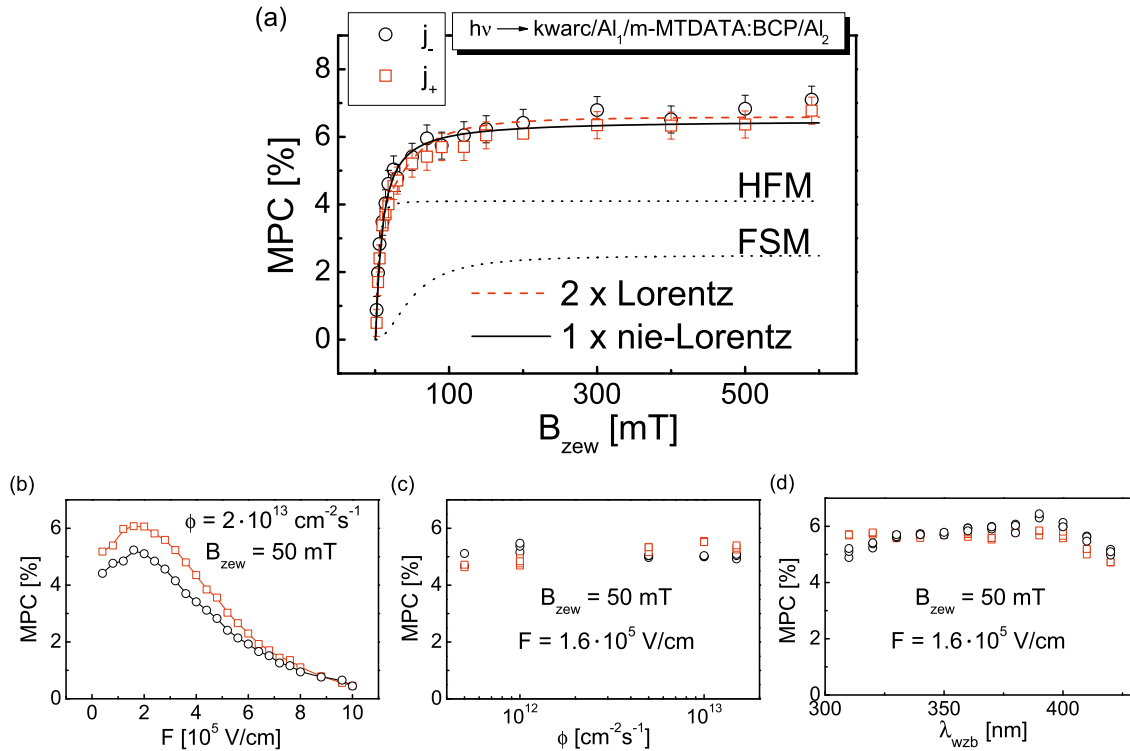
Wpływ zewnętrznego pola magnetycznego na fotoprąd (MPC) w układzie m-MTDATA : BCP został pokazany na rysunku 6.2.9. Sygnał MPC został zarejestrowany w wyniku oświetlenia elektrody podłożowej w konfiguracji,  $h\nu \rightarrow \text{kwar}/\text{Al}_1/\text{m-MTDATA:BCP}/\text{Al}_2$ . Wyniki otrzymano dla próbki o grubości warstwy  $d = 250 \text{ nm}$ , oświetlanej światłem o długości fali  $\lambda_{\text{wzb}} = 313 \text{ nm}$  (wartość natężenia strumienia fotonów  $\Phi = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ). Przy użytej długości fali głębokość penetracji warstwy wynosi  $L_a = \bar{\alpha}^{-1} \approx 74 \text{ nm}$ . Oznacza to, iż warstwa organiczna była penetrowana padającym światłem, spełniając warunki objętościowej generacji nośników ładunku. Na rysunku 6.2.9a przedstawiono wyniki dotyczące sygnału MPC, wyznaczonego ze wzoru (5.3.2), w warunkach oświetlenia dodatnio ( $j_+$ , kwadraty) i ujemnie ( $j_-$ , kółka) spolaryzowanej elektrody podłożowej. Łatwo zauważyć, że efekt magnetyczny na fotoprądzie, w obu przypadkach jest dodatni, a obserwowany początkowo gwałtowny wzrost sygnału

MPC, mający miejsce na skali kilkudziesięciu militesli, wraz ze wzrostem zewnętrznego pola magnetycznego staje się coraz bardziej umiarkowany, podczas gdy w silnym polu magnetycznym (dla  $B_{zew} > 100\text{mT}$ ) sygnał MPC wyraźnie przejawia tendencję do „nasywania się” na poziomie około 6%. Podobnie jak w przypadku układu jednoskładnikowego (patrz rysunek 6.1.15a), dane doświadczalne zostały dopasowane funkcjami typu Lorentza, tj. funkcją podwójnie lorentzowską oraz funkcją pojedynczo nielorentzowską. Funkcja podwójnie lorentzowska jest zdefiniowana wzorem (6.1.3), funkcję pojedynczo nielorentzowską natomiast określa się wzorem:

$$MPC = A_{LFE} \cdot \frac{B_{zew}^2}{(B_{zew} + B_{LFE})^2}. \quad (6.2.2)$$

Wyniki procedur dopasowania zostały przedstawione na rysunku 6.2.9a za pomocą linii przerywanej (2 x Lorentz) i linii ciągłej (1 x nie-Lorentz), druga z nich dobrze odtwarza punkty doświadczalne zarówno dla  $j_+$ , jak i dla  $j_-$ , szczególnie w początkowym zakresie zewnętrznego pola magnetycznego (rzędu kilkudziesięciu mT). Funkcja lorentzowska, bazująca na dwóch parametrach,  $B_{LFE}$  i  $B_{HFE}$ , sprawdza się z kolei lepiej przy wyższych wartościach pola magnetycznego. W przypadku obu funkcji uzyskano tę samą wartość parametru  $B_{LFE} = 4\text{mT}$ , podczas gdy parametr opisujący efekt wysokiego pola dla funkcji lorentzowskiej wynosi  $B_{HFE} = 50\text{mT}$ .

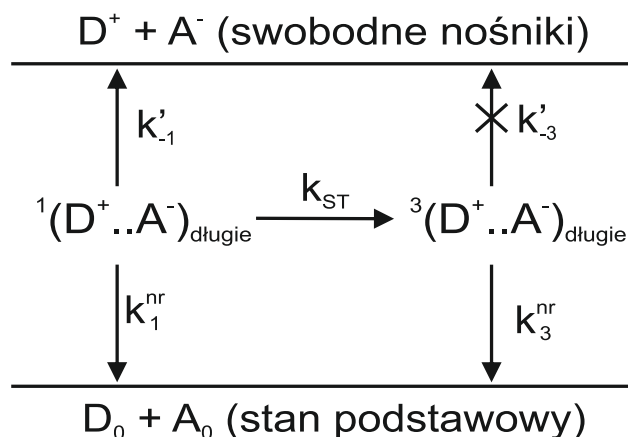
W celu wyjaśnienia efektów magnetycznych, które mają miejsce na skali oddziaływań nadsubtelnych ( $B < \text{kilka, kilkanaście militesli}$ ) w układzie mieszanym m-MTDATA:BCP, zastosowano model EHP schematycznie przedstawiony na rysunku 6.2.10, który wykorzystuje mechanizm przejścia międzysystemowego (o stałej szybkości  $k_{ST}$ ) par  $e - h$  za sprawą procesu konwersji tychże par. Należy wspomnieć, iż wydajna konwersja międzysystemowa (ISC) wymaga istnienia quasi-zdegenerowanych poziomów energii stanów singletowych i trypletowych, co jest cechą charakterystyczną par  $e - h$  o odpowiednio dużym promieniu (elektrostatyczne oddziaływania wymienne słabną wykładniczo wraz ze zwiększaniem się odległości nośników tworzących pary, por. rysunek 4.2.3). Z kolei wydajny proces konwersji par  $e - h$  wymaga istnienia asymetrii lokalnych pól magnetycznych, pochodzących od dipoli jądrowych (głównie protonów), w miejscach w których znajdują się elektron i dziura tworzące parę. Dlatego też, spośród singletowych par bliźniaczych  $^1(D^+..A^-)$ , o krótkim i długim promieniu, pochodzących z odpowiednich kompleksów spotkaniowych ( $^1D^*..A_0$ ), przeważnie te o dłuższym promieniu  $^1(D^+..A^-)_{długie}$  powinny podlegać z większą stałą szybkości  $k_{ST}$  procesowi konwersji międzysystemowej, tworząc trypletowe pary o długim promieniu  $^3(D^+..A^-)_{długie}$ , jak to zostało przedstawione na rysunku 6.2.10. Zarówno singletowe,



Rysunek 6.2.9. Magnetofotoprądy w układzie m-MTDATA:BCP. Sygnał MPC dla fotoprądu  $j_+$  (kwadraty) oraz  $j_-$  (kółka): (a) w funkcji indukcji zewnętrznego pola magnetycznego ( $\Phi = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $F = 4 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ ), (b) w funkcji natężenia zewnętrznego pola elektrycznego, (c) w funkcji strumienia fotonów padających na próbkę, (d) w funkcji długości fali światła wzbudzającego. Grubość próbki  $d = 250 \text{ nm}$ . Pomiary (a – c) zostały wykonane przy wzbudzaniu światłem o długości fali  $\lambda_{\text{wzb}} = 313 \text{ nm}$ . W części (a) wyniki doświadczalne zostały dopasowane wykorzystując funkcje: 2 x Lorentz (linia przerywana) oraz 1 x nie-Lorentz (linia ciągła). Składowe HFM i FSM funkcji 2 x Lorentz zostały naniesione w postaci linii kropkowych

jak i trypletowe pary  $e-h$  o długim promieniu mogą zdysocjować ze stałymi szybkości odpowiednio  $k'_{-1}$  i  $k'_{-3}$  do stanów jonowych  $D^+$  i  $A^-$ , dając wkład do mierzonego fotoprądu. Należy wspomnieć, iż zwykle spełniona jest nierówność  $k'_{-1} > k'_{-3}$ , która związana jest z silniejszym sprzężeniem par singletowych z produktami jonowymi reakcji rozpadu, w porównaniu z analogicznym sprzężeniem dla par trypletowych [6,155,156] (takie samo założenie poczyniono przy omawianiu sygnału MPC w układzie z materiałem m-MTDATA, patrz punkt 6.1.3). Alternatywnie, długie pary  $^1(D^+..A^-)_{\text{długie}}$  i  $^3(D^+..A^-)_{\text{długie}}$  mogą w wyniku relaksacji bezpromienistej (stałe szybkości  $k_1^{\text{nr}}$  i  $k_3^{\text{nr}}$ ) odtworzyć stan podstawowy  $D_0$  i  $A_0$ . Zgodnie z modelem EHP, niezbędnym warunkiem występowania silnego wzrostu sygnału MPC na skali pól nadształnych (rysunek 6.2.9a) jest założenie, iż fotoprądy powstają głównie w wyniku dysocjacji singletowych

par elektron-dziura ( $k'_{-1} \gg k'_{-3}$ ) oraz że w wyniku przyłożenia pola magnetycznego następuje rozszczepienie Zeemana podpoziomów stanu trypletowego. Gdy energia rozszczepienia Zeemana staje się większa od energii rozszczepienia nadsubtelnego, wartość stałej szybkości przejścia międzysystemowego  $k_{ST}$  maleje wraz ze wzrostem zewnętrznego pola magnetycznego, co sprawia, że proces konwersji międzysystemowej staje się coraz mniej prawdopodobny. W rezultacie, pole magnetyczne na skali nadsubtelnej zwiększa populację par  $^1(D^+..A^-)_{\text{długie}}$ , jednocześnie zmniejszając liczebność par  $^3(D^+..A^-)_{\text{długie}}$ , co z kolei powoduje wzrost liczby jonów  $D^+$  i  $A^-$  wytwarzanych w procesie dysocjacji, przyczyniając się w ten sposób do wzrostu fotoprądu. „Nasycenie” sygnału MPC dla krzywych z rysunku 6.2.9a występuje wtedy, gdy różnica energii pomiędzy podpoziomami stanu trypletowego  $^3(D^+..A^-)_{\text{długie}}$ , indukowana zewnętrznym polem magnetycznym, staje się dużo większa od energii rozszczepienia nadsubtelnego.



Rysunek 6.2.10. Schemat obrazujący mechanizm EHP do wyjaśnienia magnetofotoprądu pojawiającego się na skali pól nadsubtelnych

W celu interpretacji efektu magnetycznego z rysunku 6.2.9a, który ma miejsce na skali wyższych pól magnetycznych i odpowiada stałej dopasowania  $B_{\text{HFE}} = 50 \text{ mT}$ , posłużono się modelem zakładającym oddziaływanie stanów trypletowych ze swobodnymi nośnikami ładunku w obecności zewnętrznego pola magnetycznego (model trionowy, patrz punkt 4.3.3). Zgodnie z tym modelem, w przypadku układu mieszanego, triony dubletowe i kwartetowe są tworzone w wyniku oddziaływania swobodnych nośników ładunku z trypletami ekscypleksowymi. Należy zauważyć, iż poziom energii dla ekscypleksów trypletowych w układzie m-MTDATA:BCP powinien być odpowiednio niższy od poziomu zarówno singletowego stanu ekscypleksowego  $E_S = 2.4 \text{ eV}$ , jak również stanów trypletowych dla pojedynczych składników  $E_T = 2.5 \text{ eV}$  (BCP, [182]),  $E_T = 2.6 \text{ eV}$  (m-MTDATA, [183]). W modelu tym zakłada się, iż triony dubletowe i kwartetowe peł-

nią funkcję centrów przechwytyjących swobodne nośniki ładunku, ograniczając w ten sposób ruchliwość nośników, przy czym proces przechwytywania nośników przez triony kwartetowe jest bardziej wydajny. W zewnętrznym polu magnetycznym - na skali oddziaływań subtelnych - populacja trionów kwartetowych maleje, co skutkuje wzrostem fotoprądu w materiale organicznym.

Dla zaproponowanych mechanizmów, które warunkują sygnały MPC na skali nadsubtelnej i subtelnej, warto określić ich udział w całkowitej wielkości efektu magnetycznego. Wkład ten określono jako stosunek  $A_{\text{HFE}}/A_{\text{LFE}}$ , gdzie parametry  $A_{\text{LFE}}$  i  $A_{\text{HFE}}$  oznaczają wartości sygnału MPC na odpowiedniej skali efektu magnetycznego przy  $B_{\text{zew}} \rightarrow \infty$  (porównaj wzór (6.1.3)). Biorąc odpowiednie wartości tych parametrów, uzyskane z procedury dopasowania dla punktów doświadczalnych ( $j_+$ ,  $j_-$ ), otrzymano  $2.5\%/4.1\% \approx 0.61$ , co wskazuje, iż udział składowej FSM w całkowitej wielkości sygnału MPC jest dość znaczący. Fakt ten można zaobserwować na rysunku 6.2.9a, na którym liniami kropkowymi przedstawiono wkłady obu składowych funkcji (6.1.3).

Na rysunku 6.2.9b przedstawiono zależności sygnału MPC od zewnętrznego pola elektrycznego, otrzymane przy stałej indukcji pola magnetycznego,  $B_{\text{zew}} = 50 \text{ mT}$ . Pomimo różnic wielkości sygnałów widocznych w dość szerokim zakresie przykadanego do próbki pola elektrycznego, kształt obu krzywych MPC jest zasadniczo taki sam. Sygnał MPC osiąga maksimum około 6% przy natężeniu pola elektrycznego  $F \approx 1.5 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ , po czym następuje monotoniczny jego spadek do wartości mniejszej niż 1% w polu elektrycznym o natężeniu  $F \approx 10^6 \text{ V/cm}$ . W celu wyjaśnienia tej zależności można powołać się na pracę [157], w której podobne zachowanie się efektu pola magnetycznego na fotoprądzie w materiale  $\text{Alq}_3$  powiązano z indukowanym polem elektrycznym wzrostem wartości promienia  $r_0$ . W konsekwencji stosownie do tego (patrz rysunek 6.2.9b), początkowy wzrost zewnętrznego pola elektrycznego  $F$  wpływa na zwiększanie się promienia pary pierwotnej  $r_0$ , co z kolei zmniejsza elektrostatyczne oddziaływania wymienne singletowych par  $^1(D^+..A^-)_{\text{długie}}$  - stąd poziomy energii stanów  $^1(D^+..A^-)_{\text{długie}}$  i  $^3(D^+..A^-)_{\text{długie}}$  stają się stopniowo quasi-zdegenerowane. W rezultacie, proces konwersji singlet-tryplet staje się coraz bardziej wydajny, wskutek czego krzywe sygnału MPC z rysunku 6.2.9b wykazują charakter rosnący. Należy zaznaczyć, że w omawianym zakresie natężeń zewnętrznego pola elektrycznego oczekuje się, iż stała szybkości dysocjacji par singletowych  $k'_{-1}$  będzie względnie mała w porównaniu do stałych szybkości innych procesów ( $k_{\text{T}}^{\text{nr}}$ ,  $k_{\text{ST}}$ ) wynikających z rysunku 6.2.10, co oznacza względną nieefektywność procesu dysocjacji par  $^1(D^+..A^-)_{\text{długie}}$ . Dla wyższych wartości natężenia zewnętrznego pola elektrycznego ( $> 1.5 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ , rysunek 6.2.9b), proces dysocjacji par  $^1(D^+..A^-)_{\text{długie}}$ , zgodnie z modelem Onsagera, silnie zależy od pola elektrycznego,

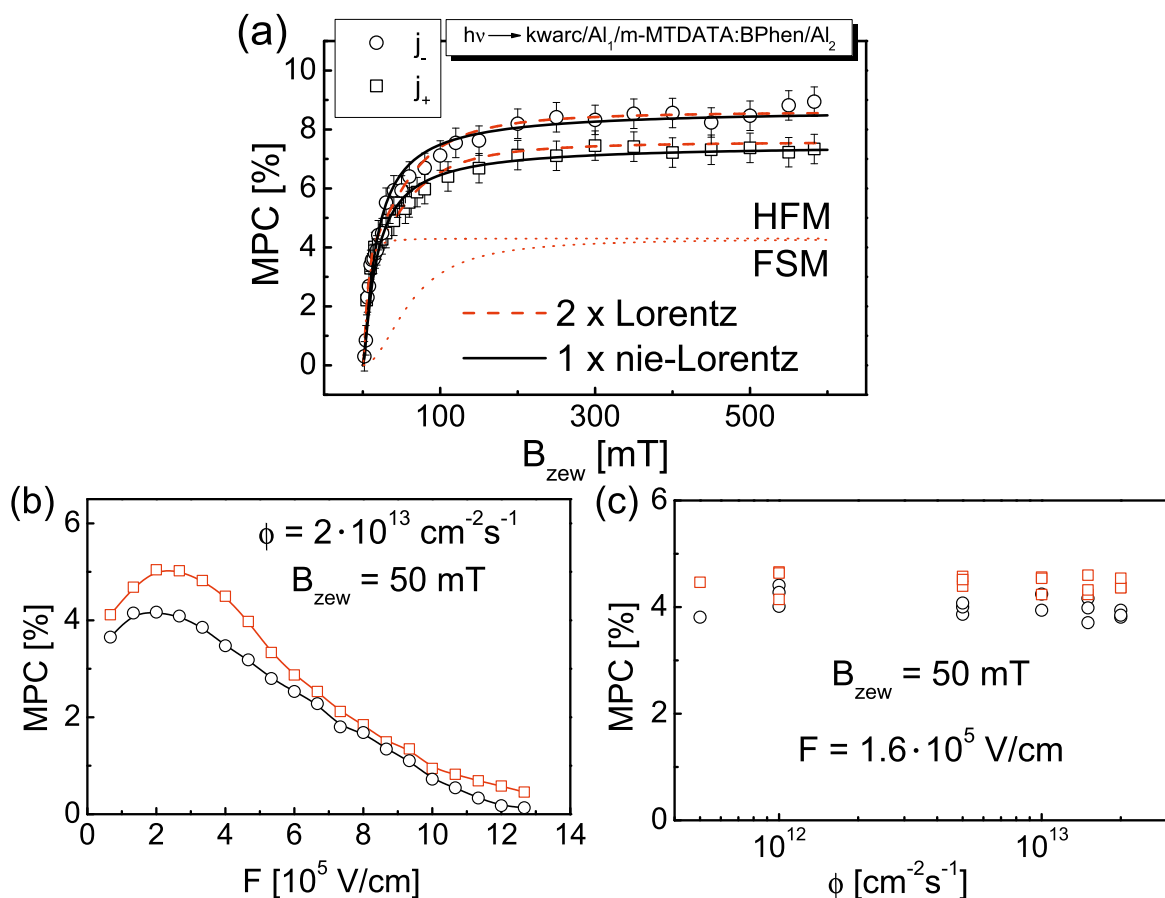


stając się zdecydowanie bardziej wydajny i stąd czas życia tych par staje się zbyt krótki, aby zapewnić wydajną konwersję spinową do stanu trypletowego - wynikiem tego jest wyraźne malenie sygnału MPC. Należy jeszcze dodać, iż obserwowany spadek sygnału MPC w zewnętrznym polu elektrycznym został zaobserwowany w obecności pola magnetycznego  $B_{zew} = 50\text{mT}$ , przy którym w materiałach organicznych można obserwować dodatkowo magnetomodulację oddziaływań subtelnych. Omawiany efekt może być więc dodatkowo wynikiem skracania czasu życia dubletowych kompleksów spotkaniowych (mechanizm trionowy) w wyniku ich dysocjacji, co z kolei ogranicza czas precesji potrzebny do zamiany kompleksów dubletowych na kompleksy kwartetowe.

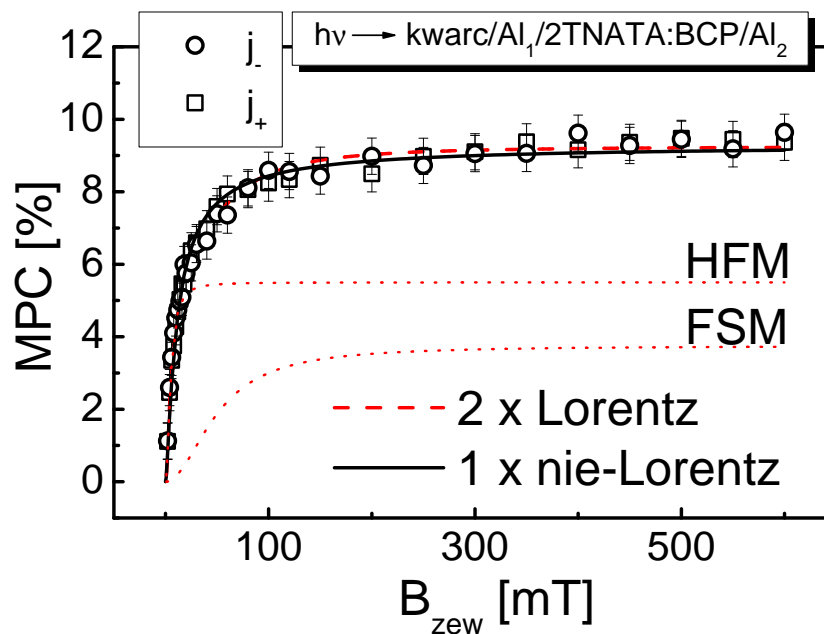
Warto jeszcze zauważyć, że podobnie jak w przypadku efektu magnetycznego na fotoprądzie w warstwach m-MTDATA (patrz punkt 6.1.3), w zakresie stosowanego natężenia światła, sygnał MPC praktycznie nie zależy od strumienia fotonów (rysunek 6.2.9c). Wskazuje to na fakt, iż źródłem efektu magnetycznego nie są oddziaływania dwuekscytonowe, tj. oddziaływania tryplet-tryplet (T-T) lub singlet-tryplet (S-T). Sygnał MPC w układzie m-MTDATA:BCP w badanym obszarze spektralnym nie zależy również od długości fali światła wzbudzającego, co zostało pokazane na rysunku 6.2.9d.

Sygnały MPC zmierzono również dla dwóch innych układów dwuskładnikowych typu donor elektronu - akceptor elektronu: m-MTDATA:BPhen (rysunek 6.2.11) oraz 2TNATA:BCP (rysunek 6.2.12). Wyniki najlepszego dopasowania zostały przedstawione na odpowiednich rysunkach, a następnie zebrane w tabeli 6.3. Podobnie jak w przypadku układu dwuskładnikowego m-MTDATA:BCP, eksperyment był przeprowadzany w warunkach oświetlania dodatnio ( $j_+$ , kwadraty) i ujemnie ( $j_-$ , kółka) spolaryzowanej elektrody podłożowej. Jak można łatwo zauważyć, efekt magnetyczny na fotoprądzie jest dla obu układów mieszanych (rysunki 6.2.11a i 6.2.12) dodatni, a zachowanie krzywych eksperymentalnych jest zasadniczo takie samo jak w przypadku układu mieszanego m-MTDATA:BCP, bez względu na to czy oświetlana elektroda jest spolaryzowana dodatnio czy ujemnie. Silny wzrost sygnału MPC w początkowym zakresie zewnętrznego pola magnetycznego jest wynikiem magnetomodulacji oddziaływań nadsubtelnych, zgodnej z modelem EHP. Za dodatni efekt magnetyczny, na poziomie (7–9) %, występujący na skali oddziaływań subtelnych może być odpowiedzialne rozpraszanie swobodnych nośników ładunku na stanach trypletowych, opisywane modelem trionowym. Stosunki odpowiednich udziałów poszczególnych składowych w całkowitej wielkości efektu magnetycznego ( $A_{HFE}/A_{LFE}$ ), wyznaczone dla każdego z układów (tabela 6.3), wskazują, iż udział składowej FSM w całkowitej wielkości sygnału MPC w badanych układach nie może być zaniedbany. Większy udział składowej FSM w układzie m-MTDATA:BPhen, w porównaniu do dwóch pozostałych układów, wskazywałby

na większą koncentrację ekscypleksów trypletowych. Wynik ten wymaga jednak potwierdzenia w dalszych, niezależnych eksperymentach, na przykład metodą pomiaru absorpcji przejściowej. Wyniki dotyczące układu m-MTDATA:BPhen, a odnoszące się do zależności sygnału MPC od zewnętrznego pola elektrycznego (rysunek 6.2.11b) oraz natężenia strumienia fotonów padających na próbkę (rysunek 6.2.11c) można wytłumaczyć analogicznie jak w przypadku układu m-MTDATA:BCP.



Rysunek 6.2.11. Magnetofotoprądy w układzie m-MTDATA:BPhen. Sygnał MPC dla fotoprądu  $j_+$  (kwadraty) oraz  $j_-$  (kółka): (a) w funkcji indukcji zewnętrznego pola magnetycznego ( $\Phi = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $F = 4 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ ), (b) w funkcji natężenia zewnętrznego pola elektrycznego, (c) w funkcji natężenia strumienia fotonów padających na próbkę. Grubość próbki  $d = 150 \text{ nm}$ . Pomiar (a – b) wykonano przy wzbudzeniu światłem o długości fali  $\lambda_{wzb} = 313 \text{ nm}$ . W części (a) rysunku wyniki doświadczalne zostały dopasowane z wykorzystaniem funkcji 2 x Lorentz (linie przerywane) i 1 x nie-Lorentz (linie ciągłe). Składowe HFM i FSM funkcji 2 x Lorentz zostały naniesione (dla wyników  $j_-$ ) za pomocą linii kropkowych



Rysunek 6.2.12. Magnetofotoprądy w układzie 2TNATA:BCP. Sygnał MPC dla foto-prądu  $j_+$  (kwadraty) oraz  $j_-$  (kółka) w funkcji indukcji zewnętrznego pola magnetycznego ( $\Phi = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $F = 4 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ ). Grubość próbki  $d = 220 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{wzb}} = 313 \text{ nm}$ . Wyniki doświadczalne dopasowano z wykorzystaniem funkcji 2 x Lorentz (linia przerywana) i 1 x nie-Lorentz (linia ciągła). Składowe HFM i FSM funkcji 2 x Lorentz zostały naniesione za pomocą linii kropkowych

Tablica 6.3. Parametry dopasowania krzywych MPC dla trzech układów dwuskładnikowych

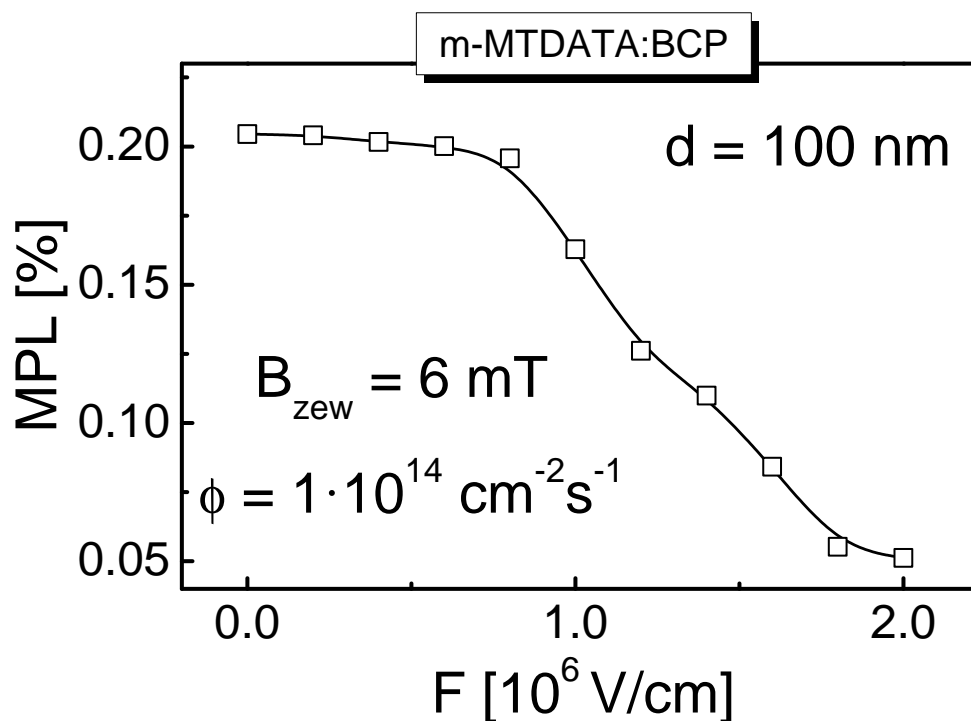
Badane układy	2 x Lorentz			1 x nie-Lorentz	
	$B_{\text{LFE}}$ [mT]	$B_{\text{HFE}}$ [mT]	$A_{\text{HFE}}/A_{\text{LFE}}$	$B_{\text{LFE}}$ [mT]	$A_{\text{LFE}}$ [%]
m-MTDATA:BPhen	5.2	62	0.97	7.8	8.1
m-MTDATA:BCP	4	50	0.61	4	6.5
2TNATA:BCP	5	50	0.68	5	9.3

### 6.2.5. Magnetofotoluminescencja

Na rysunku 6.2.13 przedstawiono wyniki eksperymentalne obrazujące wpływ zewnętrznego pola magnetycznego ( $B_{\text{zew}} = 6 \text{ mT}$ ) na fotoluminescencję ekscypleksową (MPL) w układzie mieszanym m-MTDATA:BCP. Sygnał MPL wykreślono w funkcji zewnętrznego pola elektrycznego. Jak łatwo zauważyć, w początkowym zakresie sygnał MPL słabo zależy od pola elektrycznego, natomiast w polu elektrycznym o dużym



natężeniu obserwowany jest wyraźny jego spadek. Należy zaznaczyć, iż eksperyment przeprowadzony został w małym zewnętrznym polu magnetycznym, które modyfikuje oddziaływania nadsubtelne. Mechanizm magnetomodulacji HFM związany jest tu z konwersją par  $e-h$ . Zgodnie z modelem Onsagera, prawdopodobieństwo dysocjacji par  $e-h$  w zakresie niskopolowym słabo zależy od natężenia pola elektrycznego, a więc w podanym jego zakresie sygnał MPL nie ulega zmianie. Gdy pole elektryczne staje się znacznie większe, obserwowany spadek sygnału MPL jest związany ze skracaniem czasu życia singletowych par  $e-h$ , które wydajniej dysocjują, generując fotoprąd, a mniej wydajnie ulegają konwersji międzysystemowej do stanu trypletowej pary  $e-h$ .



Rysunek 6.2.13. Wpływ zewnętrznego pola magnetycznego na fotoluminescencję ekscypleksową (MPL) w funkcji zewnętrznego pola elektrycznego w układzie m-MTDATA:BCP

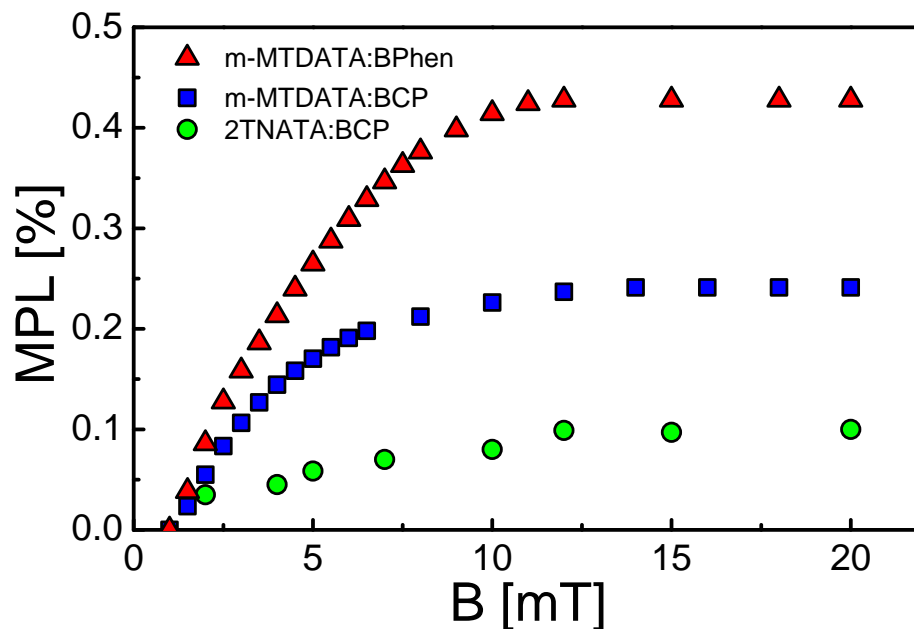
Na rysunku 6.2.14 wykreślono zależność sygnału magnetomodulowanej fotoluminescencji (MPL) od zewnętrznego pola magnetycznego. Jak wynika z rysunku, niezależnie od rozpatrywanego układu mieszanego kształt charakterystyk magnetycznopolowych pozostaje zachowany. Widoczny jest początkowy wzrost sygnału MPL, po czym następuje jego „nasylenie” w polu magnetycznym o indukcji rzędu kilku - kilkunastu militesli. Istotnie, zgodnie z modelem EHP, zewnętrzne pole magnetyczne, działające na skali pól nadsubtelnych, stopniowo „wyłącza” kanał przejścia między-

systemowego, sprawiając, iż fotoluminescencja zaczyna być niepodatna na zewnętrzne pole magnetyczne. Porównując wyniki EML (rysunek 6.2.5) z wynikami MPL (rysunek 6.2.14) można zauważyć wyraźną korelację pomiędzy wielkością promienia pary elektron-dziura a wielkością sygnału magnetomodulowanej fotoluminescencji (patrz tabela 6.2). Sygnał MPL w układzie z BPhen jest wyższy aniżeli w układzie z BCP (rysunek 6.2.14). Tendencja ta pozostaje w zgodzie z wynikami dotyczącymi sygnału MEL z pracy [184].

Jak wynika z tabeli 6.2, zaobserwowano różne wartości sygnału MPL w badanych układach donorowo-akceptorowych, pomimo podobnych wartości poziomów energii orbitali granicznych (patrz lewa strona rysunku 6.2.2). Ze względu na znaczny udział przeniesienia ładunku (CT) w stanach ekscypleksowych wyjaśnienie tego faktu za pomocą prostego parametru jakim jest promień pary pierwotnej  $e-h$ , wydaje się być naturalne. Prawdziwym wyzwaniem byłoby jednak powiązanie wartości promienia  $r_0$  z rzeczywistym obrazem układu molekularnego D-A badanych mieszanin, ustalonym na przykład za pomocą obliczeń DFT (density functional theory, patrz [185]). Pomogłoby to wyjaśnić, dlaczego promień pary  $e-h$  w układzie 2TNATA:BCP jest mniejszy niż promień par w układach zawierających m-MTDATA. Dodatkowo należy zwrócić uwagę na fakt, iż prawdopodobieństwo utworzenia pary pierwotnej  $\eta_0$  w układzie z 2TNATA jest około trzy razy mniejsze niż w przypadku układów zawierających m-MTDATA. Wskazuje to na fakt, iż w układach z 2TNATA, w których występują grupy naftaleny, stany ekscypleksowe w głównej mierze tworzone są w sposób bezpośredni, bez udziału par jonowych. W każdym bądź razie wyznaczone wartości promieni  $r_0$  wydają się być rozsądne, ponieważ odpowiadają 2–3 odległościom międzymolekularnym w typowych strukturach krystalicznych.

Zgodnie z literaturą przedmiotu, w organicznym ciele stałym magnetomodulacja fotoluminescencji była stosunkowo rzadko obserwowana. W hybrydowym układzie perowskitowym [186] efekt magnetyczny na fotoluminescencji (MPL) wyniósł 0.03 %. Dla porównania, sygnał MPL na poziomie 0.4 % został zaobserwowany w układzie m-MTDATA:t-Bu-PBD (2-(bifenylo-4-yl)-5-(4-tert-butylofenylo)-1,3,4-oksadiazol), wykazującym termicznie aktywowaną fluorescencję opóźnioną (TADF). Należy nadmienić, iż w tym układzie zachodzi wsteczny transfer elektronu ze stanu trypletowego typu CT do molekularnego stanu trypletowego PBD o niższej energii (tzw. dren trypletowy), który wygasza trypletowe stany typu charge-transfer. W przypadku, gdy nie występuje dren trypletowy, jak to ma miejsce w układzie typu TADF, m-MTDATA:3TPYMB (tri-[3-pirydylo]mezytylo]boran), ze względu na małą wartość rozszczepienia singlet-tryplet  $\Delta E_{ST}$  porównywalną z energią termiczną  $k_B T$ , sygnał MPL wzrasta do 3.5%, co jest

jak dotąd największym efektem magnetycznym MPL zaobserwowanym w organicznym ciele stałym [187]. Wartość sygnału MPL porównywalną do występującej w pracy [187] uzyskano również w innym ekscypleksowym układzie TADF, MeO-TPD:3TPYMB, w którym wartość rozszczepienia singlet-tryplet stanów ekscypleksowych jest w przybliżeniu równa zero [185].



Rysunek 6.2.14. Sygnał magnetofotoluminescencji (MPL) w funkcji indukcji zewnętrznego pola magnetycznego dla trzech układów dwuskładnikowych typu donor elektronu - akceptor elektronu. Długość fali światła wzbudzającego wynosiła  $\lambda_{wzb} = 313\text{nm}$

Wpływ pola magnetycznego na elektroluminescencję (MEL) w układach organicznych był badany zdecydowanie częściej, między innymi w układach typu donor elektronu : akceptor elektronu, w których rolę donora pełnił dendrymer aminowy m-MTDATA, a rolę akceptora - cztery różne materiały (TPBi, BCP, BPhen i Alq<sub>3</sub>) [184]. Obserwowane sygnały MEL w cytowanej pracy są dużo większe niż sygnały MPL, co jest zrozumiałe, ponieważ w procesie magnetomodulacji elektroluminescencji biorą udział pary  $e-h$  o relatywnie dłuższych promieniach, powstałe w wyniku wzbudzenia elektrycznego. Obserwowane efekty magnetyczne tłumaczy się mechanizmem wydajnej konwersji zarówno pomiędzy ekscypleksowymi stanami singletowymi i trypletowymi, jak również pomiędzy parami  $e-h$  na skali oddziaływań nadsubtelnych z otoczeniem protonowym [184]. W innej pracy [188] bardzo duże efekty magnetyczne w układach typu TADF bazujących również na materiale m-MTDATA przypisano mechanizmowi  $\Delta g$ . Duże efekty magnetyczne na elektroluminescencji zaobserwowano w układach

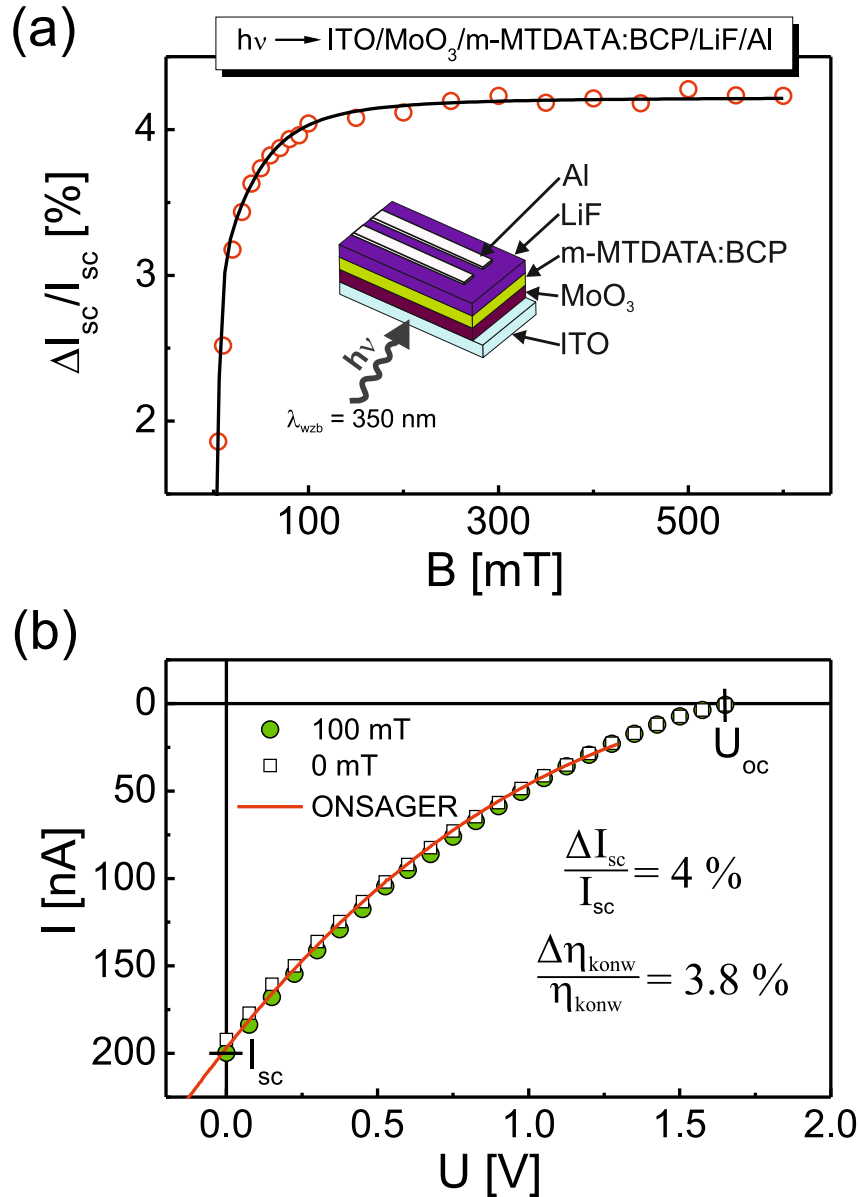
mieszanych zawierających materiał transportujący elektrony, 3TPYMB. W układzie z MeO-TPD (N,N,N',N'-tetrakis(4-metoksyfenylo)benzydina) otrzymano 40% wzrost, a w układzie z m-MTDATA 50% wzrost sygnału elektroluminescencji w zewnętrznym polu magnetycznym [188, 189].

### 6.2.6. Efekt magnetyczny w ogniwie fotowoltaicznym

W prezentowanej rozprawie badano również fotoprąd i magnetofotoprąd w heterozłączowym układzie fotowoltaicznym, w którym warstwę aktywną tworzyła mieszanina m-MTDATA:BCP ( $d = 100\text{ nm}$ ). Pomiary były wykonywane w konfiguracji, Al/LiF/m-MTDATA:BCP/MoO<sub>3</sub>/ITO  $\leftarrow h\nu$  (zobacz wstawka na rysunku 6.2.15). Warstwy LiF i MoO<sub>3</sub> są powszechnie stosowane w takich strukturach w celu poprawy ekstrakcji nośników ładunku z warstwy aktywnej [121, 190]. W omawianym eksperymencie elektroda ITO została spolaryzowana dodatnio w wyniku przyłożenia zewnętrznego napięcia. Wartość natężenia prądu ogniwa zmieniała się pomiędzy wartością natężenia prądu zwarcia  $I_{sc} = 200\text{ nA}$  a prądem  $I = 0\text{ A}$  odpowiadającym wartości napięcia obwodu otwartego, tj.  $U_{oc} = 1.68\text{ V}$ . Komórkę fotowoltaiczną oświetlano światłem ( $\lambda_{wzb} = 350\text{ nm}$ ) o natężeniu strumienia fotonów około  $5 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ , osiągając wydajność fotokonwersji na poziomie  $\eta_{konw} = P_{max}/P_{opt} = 0.16\%$ .

Co istotne, sądzi się, że w heterozłączowych ogniwach fotowoltaicznych, wewnętrzne, wbudowane pole elektryczne wzmacnia proces dysocjacji bliźniaczych par  $e - h$ . Pole to wynika głównie z dopasowania odpowiednich poziomów energii warstw organicznych i użytych elektrod. Fakt, iż natężenie wewnętrznego pola elektrycznego wpływa na fotogenerację nośników ładunku (stąd na natężenie fotoprądu) w heterozłączowych ogniwach fotowoltaicznych polimer/perylen został potwierdzony w pracy [191] za pomocą techniki elektroabsorpcji. W komórce fotowoltaicznej dysocjacja nośników ładunku wywołana jest polem elektrycznym które jest sumą wewnętrznego, wbudowanego pola elektrycznego i przeciwnie skierowanego, zewnętrznego pola elektrycznego ( $F_{zew} = \frac{U}{d}$ ), tj.  $F = F_{wew} - F_{zew}$ . W toku badań przeprowadzono analizę charakterystyk prądowo-napięciowych z rysunku 6.2.15b, w wyniku której udało się satysfakcjonująco odtworzyć dane eksperymentalne (kwadraty i kółka) przy użyciu formalizmu Onsagera (linia ciągła), w którym zakłada się wyłącznie rekombinację bliźniaczą nośników ładunku, stosując  $r_0 = 25.3\text{ \AA}$  w zgodzie z wynikami uzyskanymi w punkcie 6.2.3. Uzyskane bardzo dobre dopasowanie charakterystyk prądowo-napięciowych potwierdza, że rekombinacja bliźniacza par  $e - h$  może być modyfikowana w wyniku przyłożenia zewnętrznego pola elektrycznego. Niemniej jednak, możliwy jest również udział rekombinacji objętościowej nośników ładunku, zwłaszcza w zakresie niskiego wypadkowego

poła elektrycznego, czyli w pobliżu punktu  $U_{oc}$  charakterystyki prądowo-napięciowej.



Rysunek 6.2.15. (a) Względna zmiana natężenia fotoprądu zwarcia ( $\Delta I_{sc}/I_{sc}$ ) w funkcji indukcji zewnętrznego pola magnetycznego. Linia ciągła przedstawia najlepsze dopasowanie za pomocą funkcji podwójnie lorentzowskiej, z wykorzystaniem tych samych wartości parametrów co na rysunku 6.2.9a. Wstawka: schemat budowy komórki fotowoltaicznej. (b) Zależność napięciowa fotoprądu mierzonego w polu (kółka) i bez pola magnetycznego (kwadraty). Linia ciągła naniesiono krzywą teoretyczną, wyznaczoną na podstawie trójwymiarowego modelu Onsagera rekombinacji bliźniaczej par  $e-h$

Zależność  $\frac{\Delta I_{sc}}{I_{sc}}$  (względna zmiana natężenia fotoprądu zwarcia) od indukcji zewnętrznego pola magnetycznego została wykreślona na rysunku 6.2.15a (kółka). Punkty



te zostały następnie dopasowane krzywą wyznaczoną przy użyciu funkcji podwójnie lorentzowskiej (linia ciągła), z wykorzystaniem tych samych wartości parametrów, opisujących efekt magnetyczny występujący w niskim i wysokim polu magnetycznym, co w przypadku charakterystyk magnetofotoprądu mierzonego w układzie Al/m-MTDATA:BCP/Al ( $B_{LFE} = 4\text{mT}$  i  $B_{HFE} = 50\text{mT}$ , porównaj z rysunkiem 6.2.9a). Efekt magnetyczny na fotoprądzie w heterozłączowym ogniwie fotowoltaicznym bazującym na układzie mieszanym m-MTDATA:BCP można wyjaśnić zgodnie z mechanizmem EHP warunkującym powstawanie magnetofotoprądu na skali oddziaływań nadsubtelnych oraz z mechanizmem trionowym wyjaśniającym pojawienie się dodatniego efektu magnetycznego na skali subtelnych pól magnetycznych.

# Rozdział 7

## Podsumowanie i wnioski

W ramach niniejszej rozprawy przeprowadzono badania procesu dysocjacji stanów wzbudzenia elektronowego w układach molekularnych jedno- i dwuskładnikowych typu donor elektronu - akceptor elektronu. Do tego celu wykorzystano technikę spektroskopii elektro- i magnetomodulacyjnej wykonując pomiary zarówno fotoprądu, jak i elektromodulowanej fotoluminescencji. Spektroskopia magnetomodulacyjna okazała się skutecznym narzędziem do opisu roli par elektron-dziura ( $e-h$ ) w procesach fotogeneracji i rekombinacji nośników ładunku.

Użytecznymi technikami obserwacji i badania procesu zaniku ekscytonów na złączu materiał organiczny/elektroda Al i materiał organiczny/ $C_{60}$  okazały się z kolei pomiary fotoprądu oraz wygaszania fotoluminescencji. Na podstawie ich wyników wyznaczono wartości długości drogi dyfuzji ekscytonów w warstwach transportujących dziury pochodnych amin: TPD, m-MTDATA, 2TNATA. Wykazano, iż wartości długości drogi dyfuzji ekscytonów singletowych uzyskane metodą fluorescencyjną są zbliżone z wartościami otrzymanymi metodą fotoprądową. Wskazuje to na fakt, iż fotoprąd generowany w warstwach pochodnych amin jest uwarunkowany procesem ich dysocjacji na dodatnio spolaryzowanej elektrodzie Al. Oszacowana względnie duża wartość współczynnika dyfuzji ekscytonów singletowych w badanych materiałach jest wynikiem znacznego sprzężenia elektronowego pomiędzy molekułami, wynikającego najprawdopodobniej z oddziaływań pomiędzy ustawionymi równolegle pierścieniami benzenu lub naftalenu. Na uwagę zasługuje fakt, iż wartości te dla dendrymerów aminowych m-MTDATA i 2TNATA nie były jak dotąd znane.

Zastosowanie z powodzeniem modulacyjnej, zmiennoprądowej techniki pomiaru fotoprądu z wykorzystaniem detekcji fazoczułej w celu wyznaczenia długości drogi dyfuzji ekscytonów pokazało, iż metoda ta, umożliwiając pomiar małych sygnałów fotoprądowych w zakresie niskiej absorpcji badanego materiału pozwala analizować procesy

fotofizyczne w materiałach o słabym fotoprzewodnictwie.

Pomiary magnetofotoprądu w dendrymerze m-MTDATA dodatkowo pokazały, iż fotoprąd związany z dysocjacją ekscytonów singletowych (a więc quasi-cząstek bez momentu magnetycznego) na złączu Al/materiał organiczny jest niepodatny na zewnętrzne pole magnetyczne przykładane do próbki. Na podstawie przeprowadzonej analizy prądu ciemnego i fotoprądu w układzie zaopatrzonym w elektrody Al stwierdzono, że powstający w wysokim polu elektrycznym prąd jest typu Schottky'ego, pozostając w zgodzie z jednowymiarowym modelem Onsagera.

Elektromodulowaną fotoluminescencję obserwowano w układach dwuskładnikowych: m-MTDATA:BCP, 2TNATA:BCP i m-MTDATA:BPhen. Wielkość wygaszenia fotoluminescencji w polu elektrycznym o natężeniu powyżej  $10^6$  V/cm przekraczała 7% - na przykład w układzie m-MTDATA:BCP maksymalne wygaszenie wynosiło około 90%, a w układzie mieszanym w którym BCP zamieniono na BPhen - około 35%. Sygnały EML przejawiały dodatkowo tendencję do „nasycania się”, szczególnie dobrze widocznego w przypadku układów 2TNATA:BCP i m-MTDATA:BPhen.

Fotoluminescencja w badanych układach związana jest z fluorescencją ekscypleksową, w której biorą udział dwumolekularne stany wzbudzone, efektywnie wygaszane pod działaniem pola elektrycznego. Do opisu tego procesu zaproponowano schemat (patrz rysunek 6.2.1) zgodnie z którym nie dysocjują singletowe stany ekscypleksowe  $^1(DA)^*$ , lecz stany je inicjujące, to jest wzbudzone kompleksy spotkaniowe ( $^1D^*..A_0$ ). Stany ekscypleksowe mogą powstawać w sposób pośredni, przy udziale singletowych par bliźniaczych  $^1(D^+..A^-)$ , silnie podatnych na wpływ pola elektrycznego. Zewnętrzne pole elektryczne nie wpływa na wydajność  $\eta_0$  tworzenia pierwotnych par  $e-h$ , głównie z tego powodu, iż w warunkach eksperymentalnych wytworzone światłem kompleksy spotkaniowe ( $^1D^*..A_0$ ) dysocjują kosztem względnie dużej różnicy powinowactwa elektronowego molekuł donora i akceptora elektronu. Oszacowana wydajność tworzenia par pierwotnych  $\eta_0$  na poziomie (0.8–0.9)% w układach mieszanych zawierających m-MTDATA sugeruje, iż w warstwach tych - stan emisyjny powstaje w sposób pośredni, przy udziale pary jonowej. Natomiast wyznaczona wartość  $\eta_0 \approx 0.3$  w układzie 2TNATA:BCP wskazuje, że stan ekscypleksowy w większym stopniu tworzony jest bezpośrednio z singletowych kompleksów spotkaniowych, co również znajduje odzwierciedlenie w mniejszej wartości sygnału wygaszenia fotoluminescencji w tym układzie.

Podjęcie Poole'a-Frenkla do opisu procesu separacji par  $e-h$  jest zdecydowanie nieodpowiednie w całym zakresie zastosowanych pól elektrycznych z tego względu, iż założony w tym modelu przeskok nośnika ładunku przez barierę potencjału odbywa się jednoetapowo, tj. bez uwzględnienia ruchu dyfuzyjnego. Jest to bowiem proces mało

prawdopodobny w materiałach organicznych charakteryzujących się małą szerokością pasma. Z tego też względu wyniki elektromodulacyjne zostały satysfakcjonująco dopasowane z wykorzystaniem modeli, które zakładają ruch dyfuzyjny nośników ładunku. Oszacowana na podstawie modeli Onsagera i STNH początkowa odległość pomiędzy nośnikami ładunku tworzącymi pierwotną parę  $e-h$  w badanych układach mieszanych wynosi około 2 - 3 odległości międzymolekularne. Promień sfery rekombinacji  $a$  ma natomiast wartość zbliżoną do jednej średniej odległości międzycząsteczkowej, przy czym rekombinacja końcowa przebiega z szybkością  $(0.01 - 14) \text{ cm/s}$ .

Wartość promienia par pierwotnych  $r_0$  uzyskana na podstawie analizy wyników pomiaru fotoprądu w układach dwuskładnikowych jest zwykle większa od wartości otrzymanej w pomiarach optycznych EML, co pokazano na przykładzie układu m-MTDATA:BCP. W celu przeprowadzenia spójnej interpretacji wyników fotoprądowych i optycznych założono - zdając sobie sprawę, iż rozkład par pierwotnych może mieć bardziej złożony charakter - że w generacji fotoprądu uczestniczą dwa rodzaje par: o promieniu krótkim i o promieniu dłuższym. Pary  $e-h$  o krótszym promieniu dominują w procesie wygaszania fotoluminescencji, z kolei pary o dłuższym promieniu - w generacji fotoprądu. Zatem, stany ekscypleksowe zanikające promieniście powstają zdecydowanie wydajniej w wyniku rekombinacji bliźniaczej krótkich par  $e-h$ , podczas gdy długie pary mogą efektywniej dysocjować na swobodne nośniki ładunku albo zanikać bezpromieniście do stanu podstawowego, nie wnosząc wkładu do sygnału EML. Zgodnie z zaproponowanym modelem, pary o dłuższym promieniu  $^1(D^+ \dots A^-)_{\text{długie}}$  powinny z większym prawdopodobieństwem podlegać konwersji międzysystemowej do stanu trypletowego  $^3(D^+ \dots A^-)_{\text{długie}}$ , ze względu na fakt, iż elektrostatyczne oddziaływanie wymienne maleją wraz ze wzrostem promienia pary. Spośród singletowych i trypletowych par  $e-h$  o długim promieniu - wydajniej dysocjują te pierwsze, co wynika z ich silniejszego sprzężenia z produktami jonowymi reakcji rozpadu.

Fotoprądy w układach jednoskładnikowych i dwuskładnikowych typu donor elektronu - akceptor elektronu zwykle rosną wraz z polem magnetycznym, a efekt magnetyczny zaczyna osiągać wartość maksymalną w polu rzędu kilkudziesięciu mT. O dodatnim efekcie na fotoprądzie decydują dwa mechanizmy. W pierwszym (EHP), zewnętrzne pole magnetyczne o indukcji  $B_{zew}$  rzędu kilku mT moduluje oddziaływania nadsubtelne elektronów i dziur z otoczeniem protonowym, zmniejszając tym samym prawdopodobieństwo przejścia międzysystemowego. Drugi mechanizm, odpowiedzialny za powstawanie efektów magnetycznych na skali oddziaływań subtelnych, związany jest z rozpraszaniem nośników ładunku na wzbudzonych stanach trypletowych. W modelu tym, w wyniku oddziaływania ekscytonów trypletowych z nośnikami ładunku powstają

dubletowe i kwartetowe kompleksy spotkaniowe ( $T - D$ ) z których tworzą się triony ( $TD$ ) - przy czym ze względu na regułę wyboru dla spinu - czas życia trionów kwartetowych jest znacznie dłuższy niż trionów dubletowych. W takiej sytuacji przechwytywanie nośników ładunku przez tryplety może być modulowane zewnętrznym polem magnetycznym, prowadząc w wyniku końcowym do zwiększenia ich efektywnej ruchliwości. Niezależność magnetofotoprądu od strumienia padających fotonów w zakresie stosowanych natężeń światła wyklucza udział oddziaływań dwuekscytonowych, co dodatkowo potwierdza zasadność użycia zaproponowanych modeli do wyjaśnienia efektów magnetycznych na skali energii rozszczepienia nadsubtelnego i subtelnego. Wielkość magnetofotoprądu maleje wraz ze zwiększaniem się pola elektrycznego, co przypisano skracaniu czasu życia singletowych par  $e - h$  lub dubletowych kompleksów ( $T - D$ ), „rozrywanych” polem elektrycznym.

Obecność par  $e - h$  zaobserwowano również w pomiarach magnetomodulowanej fotoluminescencji (MPL), przy czym zauważono korelację pomiędzy rozmiarami par a wielkością sygnału MPL. Największy efekt magnetyczny zarejestrowano w układach charakteryzujących się najdłuższym promieniem par, co stanowi niezależne potwierdzenie słuszności stosowania modelu EHP do opisu procesu dysocjacji ekscytonów.

Przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy badania dysocjacji ekscytonów w dalszej perspektywie należałoby rozszerzyć wykorzystując metody spektroskopii czasowo-rozdzielczej. Przykładowo, pomiary elektromodulowanej fotoluminescencji wykonywane przy wzbudzaniu impulsowym, a nie omawianym tutaj pobudzaniu stacjonarnym próbki, pozwoliłyby rozstrzygnąć kwestię uczestnictwa „gorących” bądź „zrelaksowanych” stanów energetycznych w procesie dysocjacji ekscytonów (por. rozważania w podrozdziale 3.2). Jako że w efektach magnetycznych ważną rolę odgrywają stany trypletowe, wydaje się także celowe systematyczne określenie ich koncentracji w poszczególnych materiałach, na przykład metodą pomiaru absorpcji przejściowej (por. uwagi zamieszczone na zakończenie punktu 6.2.4). Prawdziwym wyzwaniem badawczym byłaby jednak obserwacja zmian fotoluminescencji i fotoprzewodnictwa w warunkach rezonansu, przeprowadzona metodą impulsowego rezonansu magnetycznego (pRYDMR, pulsed reaction yield detected magnetic electron resonance), która umożliwiłaby śledzenie ewolucji w czasie spinu quasi-cząstek biorących udział w procesach dysocjacji ekscytonów i fotogeneracji nośników ładunku [156, 192]

# Bibliografia

- [1] S. Nakamura. Background story of the invention of efficient InGaN Blue-Light-Emitting Diodes (Nobel lecture). *Angew. Chemie Int. Ed.*, 54(27):7770–7788, 2015.
- [2] S. Pimputkar, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura. Prospects for LED lighting. *Nat. Photonics*, 3(4):180–182, 2009.
- [3] A. Köhler and H. Bässler. *Electronic processes in organic semiconductors*. Wiley-VCH, 2015.
- [4] J. Kalinowski. *Organic light-emitting diodes: principles, characteristics, and processes*. CRC Press, 2005.
- [5] J. Kalinowski, M. Cocchi, D. Virgili, P. Di Marco, and V. Fattori. Magnetic field effects on emission and current in  $Alq_3$ -based electroluminescent diodes. *Chem. Phys. Lett.*, 380(5-6):710–715, 2003.
- [6] B. Hu, L. Yan, and M. Shao. Magnetic-field effects in organic semiconducting materials and devices. *Adv. Mater.*, 21(14-15):1500–1516, 2009.
- [7] W. Wagemans and B. Koopmans. Spin transport and magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys. Status Solidi*, 248(5):1029–1041, 2011.
- [8] S. J. Lee, S. B. Lee, S. C. Yoon, E. Y. Choi, and C. S. Yoon. Role of geminate polaron-pair recombination on magnetoconductance in P3HT and  $PC_{71}BM$  bulk-heterojunction organic solar cells. *Org. Electron.*, 63:384–391, 2018.
- [9] Z. Weng, W. P. Gillin, and T. Kreouzis. Modelling and fitting the Polaron Pair Magnetoconductance model to obtain a realistic local hyperfine field in tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium based diodes. *Sci. Rep.*, 9(1):3439, 2019.



- [10] H. Xu, M. Wang, Z.-G. Yu, K. Wang, and B. Hu. Magnetic field effects on excited states, charge transport, and electrical polarization in organic semiconductors in spin and orbital regimes. *Adv. Phys.*, 68(2):49–121, 2019.
- [11] P. Suppan. *Chemia i światło*. PWN, 1997.
- [12] R. Eisberg and R. Resnick. *Fizyka kwantowa*. PWN, 1983.
- [13] Z. Kęcki. *Podstawy spektroskopii molekularnej*. PWN, 2013.
- [14] J. Barltrop and J. D. Coyle. *Fotochemia: podstawy*. PWN, 1987.
- [15] A. Jablonski. Efficiency of anti-stokes fluorescence in dyes. *Nature*, 131(3319):839–840, 1933.
- [16] H. Ch. Schworer and M. Wolf. *Organic molecular solids*. Wiley-VCH, 2006.
- [17] P.W. Atkins. *Quanta*. Oxford Univ. Press, 1991.
- [18] W. Kołos. *Chemia kwantowa*. PWN, 1975.
- [19] J. B. Birks. *Photophysics of aromatic molecules*. Wiley, 1970.
- [20] Th. Förster. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation. *Discuss. Faraday Soc.*, 27:7–17, 1959.
- [21] D. L. Dexter. A Theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.*, 21(5):836–850, 1953.
- [22] Th. Förster and K. Kasper. Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz. *Zeitschrift Phys. Chem.*, pages 275–277, 1954.
- [23] S. Paszyc. *Podstawy fotochemii*. PWN, 1983.
- [24] T. Azumi and S. P. McGlynn. Energy of excimer luminescence. III. Group theoretical considerations of molecular exciton and charge resonance states. *J. Chem. Phys.*, 42(5):1675–1680, 1965.
- [25] J.N. Murrell and J. Tanaka. The theory of the electronic spectra of aromatic hydrocarbon dimers. *Mol. Phys.*, 7(4):363–380, 1964.
- [26] A. Weller. Electron-transfer and complex formation in the excited state. *Pure Appl. Chem.*, 16(1), 1968.



- [27] A. S. Davydov. *Theory of molecular excitons*. Springer, 1971.
- [28] K.C. Kao and W. Hwang. *Electrical transport in solids with particular reference to organic semiconductors*. Pergamon Press, 1981.
- [29] E. A. Silinsh. *Organic molecular crystal*. Springer, 1980.
- [30] M. Pope and Ch. E. Swenberg. *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford University Press, 1999.
- [31] G. H. Wannier. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. *Phys. Rev.*, 52(3):191–197, 1937.
- [32] N. F. Mott. Conduction in polar crystals. II. The conduction band and ultra-violet absorption of alkali-halide crystals. *Trans. Faraday Soc.*, 34:500, 1938.
- [33] L. E. Lyons. Photo- and semi-conductance in organic crystals. Part V. Ionized states in molecular crystals. *J. Chem. Soc.*, 5001-5007, 1957.
- [34] J. Sworakowski, J. Lipiński, and K. Janus. On the reliability of determination of energies of HOMO and LUMO levels in organic semiconductors from electrochemical measurements. A simple picture based on the electrostatic model. *Org. Electron.*, 33:300–310, 2016.
- [35] J. Sworakowski. How accurate are energies of HOMO and LUMO levels in small-molecule organic semiconductors determined from cyclic voltammetry or optical spectroscopy? *Synth. Met.*, 235:125–130, 2018.
- [36] B.J. Mulder. Diffusion and surface reactions of singlet excitons in anthracene. *Philips Res Rep Suppl*, 1968.
- [37] P. Mark and W. Helfrich. Space-charge-limited currents in organic crystals. *J. Appl. Phys.*, 33(1):205–215, 1962.
- [38] N. Geacintov and M. Pope. Generation of charge carriers in anthracene with polarized light. *J. Chem. Phys.*, 47(3):1194–1195, 1967.
- [39] N. Geacintov and M. Pope. Low-lying valence band states and intrinsic photoconductivity in crystalline anthracene and tetracene. *J. Chem. Phys.*, 50(2):814–822, 1969.
- [40] M. Pope and J. Burgos. Autoionization and exciton annihilation in anthracene. *Mol. Cryst.*, 3(2):215–226, 1967.





- [41] J. Jortner. Collisions of singlet excitons in molecular crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 20(6):244–247, 1968.
- [42] J. Frenkel. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors. *Phys. Rev.*, 54(8):647–648, 1938.
- [43] L. Onsager. Initial recombination of ions. *Phys. Rev.*, 54(8):554–557, 1938.
- [44] J. Noolandi and K.M. Hong. Theory of photogeneration and fluorescence quenching. *J. Chem. Phys.*, 70(7):3230–3236, 1979.
- [45] H. Sano and M. Tachiya. Partially diffusion-controlled recombination. *J. Chem. Phys.*, 71(3):1276–1282, 1979.
- [46] M. D. Tabak and P. J. Warter. Field-controlled photogeneration and free-carrier transport in amorphous selenium films. *Phys. Rev.*, 173(3):899–907, 1968.
- [47] W. Stampor. Electromodulation of fluorescence in hole-transporting materials for organic light-emitting diodes. Part II: Starburst amines. *Chem. Phys.*, 315(3):259–266, 2005.
- [48] M. Tachiya. Breakdown of the Onsager theory of geminate ion recombination. *J. Chem. Phys.*, 89(11):6929–6935, 1988.
- [49] W Brütting. *Physics of organic semiconductors*. Wiley-VCH, 2005.
- [50] V. I. Arkhipov and H. Bässler. Exciton dissociation and charge photogeneration in pristine and doped conjugated polymers. *Phys. Status Solidi*, 201(6):1152–1187, 2004.
- [51] J. Jung, A. Stefaniuk-Grams, and J. Ulański. Photogeneration of charge carriers in (Phenyl- $C_{61}$ -butyric acid methyl ester) mixed with a small amount of polymers. *J. Phys. Chem. C*, 121(38):20650–20661, 2017.
- [52] K. Falkowski, W. Stampor, P. Grygiel, and W. Tomaszewicz. Sano–Tachiya–Noolandi–Hong versus Onsager modelling of charge photogeneration in organic solids. *Chem. Phys.*, 392(1):122–129, 2012.
- [53] M. Wojcik and M. Tachiya. Accuracies of the empirical theories of the escape probability based on Eigen model and Braun model compared with the exact extension of Onsager theory. *J. Chem. Phys.*, 130(10):104107, 2009.

- [54] L. Onsager. *Solutions of the Mathieu equation of period  $4\pi$  and certain related function*. Praca doktorska, Yale University, 1935.
- [55] C. L. Braun. Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production. *J. Chem. Phys.*, 80(9):4157–4161, 1984.
- [56] L. Onsager. Deviations from Ohm's law in weak electrolytes. *J. Chem. Phys.*, 2(9):599–615, 1934.
- [57] J. Jung, I. Głowacki, and J. Ulański. Analysis of electric-field assisted photo-generation in polyparacyclophane doped with 2,4,7-trinitrofluorenone. *J. Chem. Phys.*, 110(14):7000–7007, 1999.
- [58] J. Kalinowski, W. Stampor, M. Cocchi, D. Virgili, and V. Fattori. High-electric-field quantum yield roll-off in efficient europium chelates-based light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 86(24):241106, 2005.
- [59] M. Lenes, F. B. Kooistra, J. C. Hummelen, I. Van Severen, L. Lutsen, D. Vandenzande, T. J. Cleij, and P. W. M. Blom. Charge dissociation in polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells with enhanced permittivity. *J. Appl. Phys.*, 104(11):114517, 2008.
- [60] C. Deibel, T. Strobel, and V. Dyakonov. Origin of the efficient polaron-pair dissociation in polymer-fullerene blends. *Phys. Rev. Lett.*, 103(3):036402, 2009.
- [61] J. Godlewski. Currents and photocurrents in organic materials determined by the interface phenomena. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 116(1-3):227–243, 2005.
- [62] J. Godlewski and J. Kalinowski. Injection-limited currents in insulators. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28(1):24–38, 1989.
- [63] R. H. Fowler. The analysis of photoelectric sensitivity curves for clean metals at various temperatures. *Phys. Rev.*, 38(1):45–56, 1931.
- [64] D. Blossey. One-dimensional Onsager theory for carrier injection in metal-insulator systems. *Phys. Rev. B*, 9(12):5183–5187, 1974.
- [65] H. Killesreiter and H. Baessler. Dissociation of Frenkel excitons at the interface between a molecular crystal and a metal. *Phys. Status Solidi*, 51(2):657–668, 1972.

- [66] J. C. Scott and G. G. Malliaras. Charge injection and recombination at the metal–organic interface. *Chem. Phys. Lett.*, 299(2):115–119, 1999.
- [67] J. Godlewski, G. Jarosz, and R. Signerski. Photoenhanced currents within the range of weak light absorption: Photon detrapping of charge carriers in anthracene crystals. *Phys. Status Solidi*, 226(1):185–192, 2001.
- [68] J. Godlewski and J. Kalinowski. On action spectra of photocurrent in organic insulators. *Phys. Status Solidi*, 56(1):57–60, 1979.
- [69] W. Stampor. Electromodulation of fluorescence in hole-transporting materials (TPD, TAPC) for organic light-emitting diodes. *Chem. Phys.*, 256(3):351–362, 2000.
- [70] W. Baumann. *Physical methods of chemistry*. Wiley, 1989.
- [71] R. M. Hochstrasser, L. W. Johnson, and C. M. Klimcak. Stark effects on quasilinear chain excitons in dibromonaphthalene. *J. Chem. Phys.*, 73(1):156–162, 1980.
- [72] D. J. Lockhart and S. G. Boxer. Electric field modulation of the fluorescence from *Rhodobacter sphaeroides* reaction centers. *Chem. Phys. Lett.*, 144(3):243–250, 1988.
- [73] J. S. Patel and D. M. Hanson. Experimental observations of the effect of an electric field on exciton motion in molecular crystals. *J. Chem. Phys.*, 75(10):5203–5205, 1981.
- [74] N. Wotherspoon, M. Pope, and J. Burgos. Fluorescence modulation in anthracene by singlet exciton-trapped hole interaction. *Chem. Phys. Lett.*, 5(8):453–455, 1970.
- [75] M. Pope, J. Burgos, and N. Wotherspoon. Singlet exciton-trapped carrier interaction in anthracene. *Chem. Phys. Lett.*, 12(1):140–143, 1971.
- [76] D. Virgili, M. Cocchi, V. Fattori, J. Kalinowski, and W. Stampor. Large electric field effects on photoluminescence of organic  $Eu^{3+}$  complex-based electroluminescent emitters. *Appl. Phys. Lett.*, 88(5):051102, 2006.
- [77] J. Kalinowski, W. Stampor, M. Cocchi, D. Virgili, and V. Fattori. Electric-field-induced quenching of photoluminescence in photoconductive organic thin film structures based on  $Eu^{3+}$  complexes. *J. Appl. Phys.*, 100(3):034318, 2006.

- [78] J. Kalinowski, W. Stampor, and P. G. Di Marco. Electromodulation of fluorescence in a crystalline organic photoconductor (thionaphthenindole). *J. Chem. Phys.*, 96(6):4136–4148, 1992.
- [79] N. Ohta. Electric field effects on photochemical dynamics in solid films. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75(8):1637–1655, 2002.
- [80] Z. D. Popovic, M. I. Khan, A.-M. Hor, J. L. Goodman, and J. F. Graham. Study of carrier generation in phthalocyanines by time-resolved fluorescence. *J. Phys. Chem. B*, 106(34):8625–8631, 2002.
- [81] A. Nollau, M. Hoffmann, T. Fritz, and K. Leo. Dissociation of excitons in organic dye layers of perylene derivatives. *Thin Solid Films*, 368(1):130–137, 2000.
- [82] M. S. Mehata, T. Iimori, and N. Ohta. Electric-field-induced changes in fluorescence decay and spectrum of tris(8-hydroxyquinoline)aluminum in a polymer film. *Chem. Phys. Lett.*, 457(1-3):62–65, 2008.
- [83] M. S. Mehata, C.-S. Hsu, Y.-P. Lee, and N. Ohta. Electric-field-induced enhancement/quenching of photoluminescence of  $\pi$ -conjugated polymer S3-PPV: Excitation energy dependence. *J. Phys. Chem. B*, 114(19):6258–6265, 2010.
- [84] T. Iimori, T. Yoshizawa, T. Nakabayashi, and N. Ohta. Time-resolved measurements of the external electric field effects on fluorescence in electron donor and acceptor pairs of N-ethylcarbazole and dimethyl terephthalate doped in a polymer film. *Chem. Phys.*, 319(1-3):101–110, 2005.
- [85] R. Ohshima, T. Nakabayashi, Y. Kobayashi, N. Tamai, and N. Ohta. External electric field effects on state energy and photoexcitation dynamics of water-soluble CdTe nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 115(31):15274–15281, 2011.
- [86] S. H. Lin. Theory of electric field effect on electronic spectra and electronic relaxation with applications to F centers. *J. Chem. Phys.*, 62(11):4500–4524, 1975.
- [87] Y. Iwaki and N. Ohta. Electric-field-induced quenching of fluorescence of tetraphenylporphyrin in a PMMA polymer film. *Chem. Lett.*, 29(8):894–895, 2000.
- [88] T. M. Smith, J. Kim, L. A. Peteanu, and J. Wildeman. Electric field effects on internal conversion: An alternative mechanism for field-induced fluorescence



- quenching of MEH-PPV and its oligomers in the low concentration limit. *J. Phys. Chem. C*, 111(27):10119–10129, 2007.
- [89] N. Ohta, T. Kanada, I. Yamazaki, and M. Itoh. External electric field effects on the fluorescence of methylene-linked pyrene and N,N-dimethylaniline doped in a PMMA polymer film. *Chem. Phys. Lett.*, 292(4-6):535–541, 1998.
- [90] H. Haken and H. Ch. Wolf. *Atomy i kwanty. Wprowadzenie do współczesnej spektroskopii atomowej*. PWN, 1997.
- [91] G. K. Woodgate. *Struktura atomu*. PWN, 1974.
- [92] A. Carrington and A.D. McLachlan. *Introduction to magnetic resonance*. Harper & Row, 1967.
- [93] H. Yersin and W. J. Finkenzeller. Triplet emitters for organic light-emitting diodes: Basic properties. In *Highly effic. OLEDs with phosphorescent mater.*, 1-97. Wiley-VCH, 2008.
- [94] H. Hayashi. *Introduction to dynamic spin chemistry*. World Scientific, 2004.
- [95] P.W. Atkins. Magnetic field effects. *Chem. Br.*, 12:214–218, 1976.
- [96] I. R. Gould, N. J. Turro, and M. B. Zimmt. Magnetic field and magnetic isotope effects on the products of organic reactions. In *Advan. Phys. Org. Chem.*, 20:1-53. 1984.
- [97] H. Staerk, H. G. Busmann, W. Kuehnle, and R. Treichel. Temperature study of the magnetic field effect in photogenerated flexibly-linked radical ion pairs: influence of the stochastically modulated exchange interaction. *J. Phys. Chem.*, 95(5):1906–1917, 1991.
- [98] R. P. Groff, R. E. Merrifield, A. Suna, and P. Avakian. Magnetic hyperfine modulation of dye-sensitized delayed fluorescence in an organic crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 29(7):429–431, 1972.
- [99] R. P. Groff, A. Suna, P. Avakian, and R. E. Merrifield. Magnetic hyperfine modulation of dye-sensitized delayed fluorescence in organic crystals. *Phys. Rev. B*, 9(6):2655–2660, 1974.
- [100] Y. Sheng, T. D. Nguyen, G. Veeraraghavan, Ö. Mermer, M. Wohlgenannt, S. Qiu, and U. Scherf. Hyperfine interaction and magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 74(4):045213, 2006.

- [101] P. A. Bobbert, T. D. Nguyen, F. W. A. van Oost, B. Koopmans, and M. Wohlgenannt. Bipolaron mechanism for organic magnetoresistance. *Phys. Rev. Lett.*, 99(21):216801, 2007.
- [102] W. Wagemans, F. L. Bloom, P. A. Bobbert, M. Wohlgenannt, and B. Koopmans. A two-site bipolaron model for organic magnetoresistance. *J. Appl. Phys.*, 103(7):07F303, 2008.
- [103] N. J. Harmon and M. E. Flatté. Semiclassical theory of magnetoresistance in positionally disordered organic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 85(7):075204, 2012.
- [104] R. E. Merrifield. Magnetic effects on triplet exciton interactions. *Pure Appl. Chem.*, 27(3):481–498, 1971.
- [105] S. Hoseinkhani, R. Tubino, F. Meinardi, and A. Monguzzi. Achieving the photon up-conversion thermodynamic yield upper limit by sensitized triplet–triplet annihilation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(6):4020–4024, 2015.
- [106] R. C. Johnson, R. E. Merrifield, P. Avakian, and R. B. Flippen. Effects of magnetic fields on the mutual annihilation of triplet excitons in molecular crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 19(6):285–287, 1967.
- [107] P. Avakian. Influence of magnetic fields on luminescence involving triplet excitons. *Pure Appl. Chem.*, 37(1-2):1–19, 1974.
- [108] R. C. Johnson and R. E. Merrifield. Effects of magnetic fields on the mutual annihilation of triplet excitons in anthracene crystals. *Phys. Rev. B*, 1(2):896–902, 1970.
- [109] R. E. Merrifield. Theory of magnetic field effects on the mutual annihilation of triplet excitons. *J. Chem. Phys.*, 48(9):4318–4319, 1968.
- [110] U. E. Steiner and T. Ulrich. Magnetic field effects in chemical kinetics and related phenomena. *Chem. Rev.*, 89(1):51–147, 1989.
- [111] J. Mężyk, J. Kalinowski, F. Meinardi, and R. Tubino. Triplet exciton interactions in solid films of an electrophosphorescent Pt (II) porphyrin. *Appl. Phys. Lett.*, 86(11):111916, 2005.
- [112] V. Ern and R. E. Merrifield. Magnetic field effect on triplet exciton quenching in organic crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 21(9):609–611, 1968.

- [113] V. Ern, H. Bouchriha, J. Fourny, and G. Delacôte. Triplet exciton — trapped hole interaction in anthracene crystals. *Solid State Commun.*, 9(14):1201–1203, 1971.
- [114] J. Kalinowski, W. Stampor, J. Szmytkowski, D. Virgili, M. Cocchi, V. Fattori, and C. Sabatini. Coexistence of dissociation and annihilation of excitons on charge carriers in organic phosphorescent emitters. *Phys. Rev. B*, 74(8):085316, 2006.
- [115] A. Kadashchuk, V. I. Arkhipov, C.-H. Kim, J. Shinar, D.-W. Lee, Y.-R. Hong, J.-I. Jin, P. Heremans, and H. Bässler. Localized triions in conjugated polymers. *Phys. Rev. B*, 76(23):235205, 2007.
- [116] A. J. Schellekens, W. Wagemans, S. P. Kersten, P. A. Bobbert, and B. Koopmans. Microscopic modeling of magnetic-field effects on charge transport in organic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 84(7):075204, 2011.
- [117] M. Cox, P. Janssen, F. Zhu, and B. Koopmans. Traps and triions as origin of magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 88(3):035202, 2013.
- [118] J. Y. Song, N. Stingelin, A. J. Drew, T. Kreouzis, and W. P. Gillin. Effect of excited states and applied magnetic fields on the measured hole mobility in an organic semiconductor. *Phys. Rev. B*, 82(8):085205, 2010.
- [119] Y. Shirota. Organic materials for electronic and optoelectronic devices. *J. Mater. Chem.*, 10(1):1–25, 2000.
- [120] Y. Lin, B. Chen, F. Zhao, X. Zheng, Y. Deng, Y. Shao, Y. Fang, Y. Bai, C. Wang, and J. Huang. Matching charge extraction contact for wide-bandgap perovskite solar cells. *Adv. Mater.*, 29(26):1700607, 2017.
- [121] L.L. Chen, W.L. Li, M.T. Li, and B. Chu. Bifunctional electroluminescent and photovoltaic devices using bathocuproine as electron-transporting material and an electron acceptor. *J. Lumin.*, 122-123:667–670, 2007.
- [122] W. Wagemans, W.J. Engelen, F.L. Bloom, and B. Koopmans. Separating photocurrent and injected current contributions to the organic magnetoresistance. *Synth. Met.*, 160(3-4):266–270, 2010.
- [123] P. Janssen, W. Wagemans, W. Verhoeven, E.H.M. van der Heijden, M. Kemerink, and B. Koopmans. On the role of minority carriers in the frequency dependence of organic magnetoresistance. *Synth. Met.*, 161(7-8):617–621, 2011.

- [124] R. R. Lunt, N. C. Giebink, A. A. Belak, J. B. Benziger, and S. R. Forrest. Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching. *J. Appl. Phys.*, 105(5):053711, 2009.
- [125] J. Kalinowski, G. Giro, P. Di Marco, N. Camaioni, and V. Fattori. Exciton dynamics in an aromatic diamine at the interface with 8-hydroxyquinoline aluminum. *Chem. Phys. Lett.*, 265(6):607–613, 1997.
- [126] J. Kalinowski, V. Fattori, and P. Di Marco. Surface reactions of singlet excitons in solid films of 8-hydroxyquinoline aluminium ( $Alq_3$ ). *Chem. Phys.*, 266(1):85–96, 2001.
- [127] H. Kallmann, G. Vaubel, and H. Baessler. Interaction of singlet excitons in organic materials with an absorbing surface. *Phys. Status Solidi*, 44(2):813–820, 1971.
- [128] J. Kalinowski and K. Szybowska. Injection of charge into the archetype organic hole transporting material TPD at the electrical contacts with ITO and Al. *Org. Electron.*, 9(5):883–889, 2008.
- [129] F. Li, H. Tang, J. Andereg, and J. Shinar. Fabrication and electroluminescence of double-layered organic light-emitting diodes with the  $Al_2O_3/Al$  cathode. *Appl. Phys. Lett.*, 70(10):1233–1235, 1997.
- [130] S. W. Tsang, S. K. So, and J. B. Xu. Application of admittance spectroscopy to evaluate carrier mobility in organic charge transport materials. *J. Appl. Phys.*, 99(1):013706, 2006.
- [131] M. I. Ranasinghe, O. P. Varnavski, J. Pawlas, S. I. Hauck, J. Louie, J. F. Hartwig, and T. Goodson. Femtosecond excitation energy transport in triarylamine dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(23):6520–6521, 2002.
- [132] E. Y. Poliakov, V. Chernyak, S. Tretiak, and S. Mukamel. Exciton-scaling and optical excitations of self-similar phenylacetylene dendrimers. *J. Chem. Phys.*, 110(16):8161–8175, 1999.
- [133] H. Inada and Y. Shirota. 1,3,5-tris[4-(diphenylamino)phenyl]benzene and its methyl-substituted derivatives as a novel class of amorphous molecular materials. *J. Mater. Chem.*, 3(3):319–320, 1993.
- [134] R. C. Powell and Z. G. Soos. Singlet exciton energy transfer in organic solids. *J. Lumin.*, 11(1-2):1–45, 1975.





- [135] V. Stehr, B. Engels, C. Deibel, and R. F. Fink. Anisotropy of singlet exciton diffusion in organic semiconductor crystals from ab initio approaches. *J. Chem. Phys.*, 140(2):024503, 2014.
- [136] J. Kalinowski and K. Szybowska. Photoconduction in the archetype organic hole transporting material TPD. *Org. Electron.*, 9(6):1032–1039, 2008.
- [137] J. H. Seo, N. S. Han, H. S. Shim, S. M. Park, J. H. Kwon, and J. K. Song. Triplet state and phosphorescence of hole-transport layer and its triplet exciton confinement. *Chem. Phys. Lett.*, 499(4-6):226–230, 2010.
- [138] K. Okumoto and Y. Shiota. Exciplex formation at the organic solid/solid interface and tuning of the emission color in organic electroluminescent devices. *J. Lumin.*, 87-89:1171–1173, 2000.
- [139] O. V. Mikhnenko, M. Kuik, J. Lin, N. Van der Kaap, T.-Q. Nguyen, and P. W. M. Blom. Trap-limited exciton diffusion in organic semiconductors. *Adv. Mater.*, 26(12):1912–1917, 2014.
- [140] A. B. Walker. Multiscale modeling of charge and energy transport in organic light-emitting diodes and photovoltaics. *Proc. IEEE*, 97(9):1587–1596, 2009.
- [141] O. P. Varnavski, J. C. Ostrowski, L. Sukhomlinova, R. J. Twieg, G. C. Bazan, and T. Goodson. Coherent effects in energy transport in model dendritic structures investigated by ultrafast fluorescence anisotropy spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(8):1736–1743, 2002.
- [142] A. R. Kennedy, W. E. Smith, D. R. Tackley, W. I. F. David, K. Shankland, B. Brown, and S. J. Teat. Tetraaryl biphenyl diamine hole transport materials: a structural study utilizing both single crystal and high resolution powder diffraction. *J. Mater. Chem.*, 12(2):168–172, 2002.
- [143] P. J. Low, M. A. J. Paterson, H. Puschmann, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, C. Lambert, J. C. Cherryman, D. R. Tackley, S. Leeming, and B. Brown. Crystal, molecular and electronic structure of N,N'-diphenyl-N,N'-bis(2,4-dimethylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine and the corresponding radical cation. *Chem. - A Eur. J.*, 10(1):83–91, 2004.
- [144] W. Stampor and W. Mróz. Electroabsorption in triphenylamine-based hole-transporting materials for organic light-emitting diodes. *Chem. Phys.*, 331(2-3):261–269, 2007.

- [145] A. K. Ghosh and T. Feng. Merocyanine organic solar cells. *J. Appl. Phys.*, 49(12):5982–5989, 1978.
- [146] J. Szostak, G. Jarosz, and R. Signerski. Photovoltaic properties of cadmium selenide–titanyl phthalocyanine planar heterojunction devices. *Chem. Phys.*, 456:57–60, 2015.
- [147] H. Bauser and H. H. Ruf. Anregungsspektren stationärer photoströme in anthrazen-kristallen im bereich der singulett-absorption. *Phys. Status Solidi*, 32(1):135–149, 1969.
- [148] J. Godlewski and J. Kalinowski. Photo-enhanced currents in organic insulators. *Phys. Status Solidi*, 53(1):161–170, 1979.
- [149] M. Pope and Y. Solowiejczyk. Space charge controlled currents in insulators: Detection of virtual anode. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 30(3-4):175–200, 1975.
- [150] J. Cornil, N. E. Gruhn, D. A. dos Santos, M. Malagoli, P. A. Lee, S. Barlow, S. Thayumanavan, S. R. Marder, N. R. Armstrong, and J. L. Brédas. Joint experimental and theoretical characterization of the electronic structure of 4,4'-bis( N -m-tolyl- N -phenylamino)biphenyl (TPD) and substituted derivatives. *J. Phys. Chem. A*, 105(21):5206–5211, 2001.
- [151] W. Helfrich. *Space charge limited and volume controlled currents in organic solids*, in: *Physics and chemistry of organic solids*, vol.3, 1-65. Wiley, 1967.
- [152] Ö. Mermer, G. Veeraraghavan, T. L. Francis, Y. Sheng, D. T. Nguyen, M. Wohlgenannt, A. Köhler, M. K. Al-Suti, and M. S. Khan. Large magnetoresistance in nonmagnetic  $\pi$ -conjugated semiconductor thin film devices. *Phys. Rev. B*, 72(20):205202, 2005.
- [153] Y. Sakaguchi, Y. Iwasaki, H. Okimi, K. Fukuno, M. Asahi, and M. Matsumura. Magnetic field effect and RYDMR on the emission of an organic electroluminescent material, *Alq<sub>3</sub>*. *Mol. Phys.*, 104(10-11):1719–1725, 2006.
- [154] Y. Iwasaki, T. Osasa, M. Asahi, M. Matsumura, Y. Sakaguchi, and T. Suzuki. Fractions of singlet and triplet excitons generated in organic light-emitting devices based on a polyphenylenevinylene derivative. *Phys. Rev. B*, 74(19):195209, 2006.
- [155] M. Wohlgenannt and Z. V. Vardeny. Spin-dependent exciton formation rates in  $\pi$ -conjugated materials. *J. Phys. Condens. Matter*, 15(3):R83–R107, 2003.



- [156] D. R. McCamey, H. A. Seipel, S.-Y. Paik, M. J. Walter, N. J. Borys, J. M. Lupton, and C. Boehme. Spin Rabi flopping in the photocurrent of a polymer light-emitting diode. *Nat. Mater.*, 7(9):723–728, 2008.
- [157] J. Kalinowski, J. Szmytkowski, and W. Stampor. Magnetic hyperfine modulation of charge photogeneration in solid films of  $Alq_3$ . *Chem. Phys. Lett.*, 378(3-4):380–387, 2003.
- [158] F. Li, L. Xin, S. Liu, and B. Hu. Direct measurement of the magnetic field effects on carrier mobilities and recombination in tri-(8-hydroxyquinoline)-aluminum based light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 97(7):073301, 2010.
- [159] W. P. Gillin, S. Zhang, N. J. Rolfe, P. Desai, P. Shakya, A. J. Drew, and T. Krouzis. Determining the influence of excited states on current transport in organic light emitting diodes using magnetic field perturbation. *Phys. Rev. B*, 82(19):195208, 2010.
- [160] Ch. Adachi, R. Kwong, and S. R. Forrest. Efficient electrophosphorescence using a doped ambipolar conductive molecular organic thin film. *Org. Electron.*, 2(1):37–43, 2001.
- [161] Y.L. Lei, Q.M. Zhang, L.J. Chen, Y.T. You, and Z.H. Xiong. Photo-induced magnetoconductance response of  $N,N'$ -bis(naphthalen-1-yl)- $N,N'$ -bis(phenyl)benzidine-based diodes: Sign inversion by controlling carrier extraction. *Org. Electron.*, 13(10):2003–2007, 2012.
- [162] S. Lou. White organic light-emitting diodes based on a novel starburst fluorene derivative. *Opt. Eng.*, 47(4):044002, 2008.
- [163] S. C. Tse, K. C. Kwok, and S. K. So. Electron transport in naphthylamine-based organic compounds. *Appl. Phys. Lett.*, 89(26):262102, 2006.
- [164] A. Weller. Mechanism and spindynamics of photoinduced electron transfer reactions. *Zeitschrift Phys. Chem.*, 130(2):129–138, 1982.
- [165] A. Weller, H. Staerk, and R. Treichel. Magnetic-field effects on geminate radical-pair recombination. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 78:271, 1984.
- [166] N. Ohta, S. Umeuchi, Y. Nishimura, and I. Yamazaki. Electric-field-induced quenching of exciplex fluorescence and photocurrent generation in a mixture of



- ethylcarbazole and dimethyl terephthalate doped in a PMMA polymer film. *J. Phys. Chem. B*, 102(19):3784–3790, 1998.
- [167] A. I. Burshtein. Reversible charge separation through exciplex formation. *J. Chem. Phys.*, 117(16):7640–7648, 2002.
- [168] R.A. Marcus and N. Sutin. Electron transfers in chemistry and biology. *Biochim. Biophys. Acta - Rev. Bioenerg.*, 811(3):265–322, 1985.
- [169] M. Hilczer, S. Traytak, and M. Tachiya. Electric field effects on fluorescence quenching due to electron transfer. *J. Chem. Phys.*, 115(24):11249–11253, 2001.
- [170] M. Hilczer and M. Tachiya. Electric field effects on fluorescence quenching due to electron transfer. II. Linked donor–acceptor systems. *J. Chem. Phys.*, 117(4):1759–1767, 2002.
- [171] N. Matsumoto, M. Nishiyama, and Ch. Adachi. Exciplex formations between tris(8-hydroxyquinolate)aluminum and hole transport materials and their photoluminescence and electroluminescence characteristics. *J. Phys. Chem. C*, 112(20):7735–7741, 2008.
- [172] G. Li, C. H. Kim, Z. Zhou, J. Shinar, K. Okumoto, and Y. Shirota. Combinatorial study of exciplex formation at the interface between two wide band gap organic semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 88(25):253505, 2006.
- [173] I. G. Hill and A. Kahn. Organic semiconductor heterointerfaces containing bathocuproine. *J. Appl. Phys.*, 86(8):4515–4519, 1999.
- [174] P. K. Nayak and N. Periasamy. Calculation of electron affinity, ionization potential, transport gap, optical band gap and exciton binding energy of organic solids using ‘solvation’ model and DFT. *Org. Electron.*, 10(7):1396–1400, 2009.
- [175] Q.-X. Tong, S.-L. Lai, M.-Y. Chan, J.-X. Tang, H.-L. Kwong, C.-S. Lee, and S.-T. Lee. High-efficiency nondoped white organic light-emitting devices. *Appl. Phys. Lett.*, 91(2):023503, 2007.
- [176] B. Ries, G. Schönherr, H. Bässler, and M. Silver. Monte Carlo simulations of geminate-pair dissociation in discrete anisotropic lattices. *Philos. Mag. B*, 48(1):87–106, 1983.



- [177] P. Grygiel, K. Falkowski, D. Pelczarski, and W. Stampor. Sano-Tachiya-Noolandi-Hong, Onsager and Braun models vs Monte Carlo simulation of charge photogeneration in organic solids. *Org. Electron.*, 39:328–339, 2016.
- [178] Y. Shirota and K. Okumoto. Development of new hole-transporting amorphous molecular materials for organic electroluminescent devices and their charge-transport properties. In *Proc. SPIE vol. 4105, 158-166*, 2001.
- [179] Z.-Y. Xie, T.-C. Wong, L.-S. Hung, and S.-T. Lee. Transient electroluminescence of organic quantum-well light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 80(8):1477–1479, 2002.
- [180] J. Kalinowski, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, and J.A.G. Williams. Evidence for electric field dependent dissociation of exciplexes in electron donor–acceptor organic solid films. *Chem. Phys. Lett.*, 432(1-3):110–115, 2006.
- [181] J. Kalinowski, M. Cocchi, and D. Virgili. Electric field effect on luminescence, and photoconduction in electron donor–electron acceptor organic solid films. *Chem. Phys. Lett.*, 441(4-6):286–293, 2007.
- [182] M. A. Baldo and S. R. Forrest. Transient analysis of organic electrophosphorescence: I. Transient analysis of triplet energy transfer. *Phys. Rev. B*, 62(16):10958–10966, 2000.
- [183] K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato, and Ch. Adachi. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion. *Nat. Photonics*, 6(4):253–258, 2012.
- [184] P. Chen, Q. Peng, L. Yao, N. Gao, and F. Li. Identifying the efficient inter-conversion between singlet and triplet charge-transfer states by magneto-electroluminescence study. *Appl. Phys. Lett.*, 102(6):063301, 2013.
- [185] T. Basel, D. Sun, S. Baniya, R. McLaughlin, H. Choi, O. Kwon, and Z. V. Vardeny. Magnetic field enhancement of organic light-emitting diodes based on electron donor-acceptor exciplex. *Adv. Electron. Mater.*, 2(2):1500248, 2016.
- [186] C. Zhang, D. Sun, C-X. Sheng, Y. X. Zhai, K. Mielczarek, A. Zakhidov, and Z. V. Vardeny. Magnetic field effects in hybrid perovskite devices. *Nat. Phys.*, 11(5):427–434, 2015.

- [187] W. Chang, D. N. Congreve, E. Hontz, M. E. Bahlke, D. P. McMahon, S. Reineke, T. C. Wu, V. Bulović, T. Van Voorhis, and M. A. Baldo. Spin-dependent charge transfer state design rules in organic photovoltaics. *Nat. Commun.*, 6(1):6415, 2015.
- [188] Y. Lei, Q. Zhang, L. Chen, Y. Ling, P. Chen, Q. Song, and Z. Xiong. Ultralarge magneto-electroluminescence in exciplex-based devices driven by field-induced reverse intersystem crossing. *Adv. Opt. Mater.*, 4(5):694–699, 2016.
- [189] Y. Wang, K. Sahin-Tiras, N. J. Harmon, M. Wohlgenannt, and M. E. Flatté. Immense magnetic response of exciplex light emission due to correlated spin-charge dynamics. *Phys. Rev. X*, 6(1):011011, 2016.
- [190] Y.-W. Su, S.-C. Lan, and K.-H. Wei. Organic photovoltaics. *Mater. Today*, 15(12):554–562, 2012.
- [191] I. Hiromitsu, S. Mada, A. Inoue, Y. Yoshida, and S. Tanaka. Internal electric field and photocurrent of polymer/perylene heterojunction solar cell. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46(11):7241–7246, 2007.
- [192] C. Boehme, D. R. McCamey, K. J. van Schooten, W. J. Baker, S.-Y. Lee, S.-Y. Paik, and J. M. Lupton. Pulsed electrically detected magnetic resonance in organic semiconductors. *Phys. Status Solidi B*, 246:2750–2755, 2009.