

Politechnika Gdańska
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej

Rozprawa doktorska

Analiza elektromodulowanej fotoluminescencji
w organicznych układach molekularnych

Autor:
mgr inż. K. Falkowski

Promotor:
dr hab. inż. W. Stampor

16 marca 2018
Gdańsk

Spis treści

| | |
|--|-----------|
| Spis najważniejszych oznaczeń i symboli | 3 |
| 1 Wprowadzenie | 5 |
| 1.1 Uwagi wstępne | 5 |
| 1.2 Cel i struktura pracy | 7 |
| 2 Stany wzbudzenia elektronowego w układach molekularnych | 13 |
| 2.1 Wiązania chemiczne w molekułach organicznych | 13 |
| 2.2 Multipletowość spinowa | 14 |
| 2.3 Absorpcja promieniowania | 16 |
| 2.4 Czas życia stanu wzbudzonego | 19 |
| 2.5 Diagram stanów wzbudzonych | 20 |
| 2.6 Dwumolekularne stany wzbudzone | 22 |
| 2.6.1 Dimery | 22 |
| 2.6.2 Ekscymery | 24 |
| 2.6.3 Ekscypleksy | 26 |
| 2.7 Stany wzbudzone w kryształach molekularnym i ekscytony . . . | 28 |
| 3 Podstawy fizyczne elektromodulacji fotoluminescencji | 33 |
| 3.1 Wstęp | 33 |
| 3.2 Wpływ pola elektrycznego na transfer energii | 34 |
| 3.3 Ładunkowa modulacja luminescencji | 35 |
| 3.4 Efekt Starka | 36 |
| 3.5 Wpływ dysocjacji ekscytonów na sygnał elektromodulowanej fotoluminescencji | 38 |
| 4 Fotogeneracja nośników ładunku | 39 |
| 4.1 Wstęp | 39 |
| 4.2 Fotogeneracja nośników ładunku i rekombinacja bliźniacza . . | 40 |
| 4.3 Modele dysocjacji par związanych elektron-dziura | 43 |
| 4.3.1 Model Poole'a-Frenkla | 45 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.3.2 | Model Onsagera | 48 |
| 4.3.3 | Model Brauna | 52 |
| 4.3.4 | Model Sano-Tachiyi-Noolandiego-Honga (STNH) | 54 |
| 4.3.5 | Stochastyczny model dysocjacji w sieci regularnej | 59 |
| 5 | Wyniki obliczeń numerycznych wydajności fotogeneracji nośników ładunku | 65 |
| 5.1 | Wstęp | 65 |
| 5.2 | Model Onsagera | 67 |
| 5.3 | Model STNH | 73 |
| 5.4 | Modele stochastyczne w sieci regularnej | 81 |
| 6 | Analiza danych eksperymentalnych EML | 93 |
| 6.1 | Pomiary elektromodulowanej fotoluminescencji | 93 |
| 6.2 | Uwagi ogólne o analizie pomiarów EML | 96 |
| 6.3 | Kompleks glinu i hydroksychinoliny Alq ₃ | 99 |
| 6.4 | Dendrymer aminowy m-MTDATA | 104 |
| 6.5 | Kompleks irydu i fenylopirydyny Ir(ppy) ₃ | 110 |
| 6.6 | Batokuproina BCP | 116 |
| 6.7 | Dwuamina TAPC | 123 |
| 6.8 | Kompleks platyny i pirydylobenzenu FPtCl | 125 |
| 6.9 | Układ dwuskładnikowy m-MTDATA:BCP | 132 |
| 7 | Podsumowanie i wnioski | 139 |
| | Bibliografia | 142 |

Spis najważniejszych oznaczeń i symboli

| | |
|--------------------|---|
| A_n, B_n | Współczynniki rozwinięcia funkcji periodycznej w szereg Fouriera w pomiarach elektromodulacyjnych |
| a | Promień sfery, na której zachodzi rekombinacja |
| D | Współczynnik dyfuzji nośników ładunku |
| E | Natężenie pola elektrycznego |
| E_{rms} | Wartość skuteczna natężenia pola elektrycznego w pomiarach elektromodulowanej fotoluminescencji |
| e | Ładunek elementarny |
| F | Bezwymiarowy parametr opisujący natężenie pola elektrycznego |
| g_0 | Czynnik normalizujący funkcję rozkładu $g(r)$ |
| $g(r)$ | Funkcja opisująca rozkład par pierwotnych |
| h | Stała Plancka |
| $\vec{j}(\vec{r})$ | Funkcja opisująca przestrzenny rozkład prądów płynących w materiale |
| k_B | Stała Boltzmanna |
| k_d | Stała szybkości dysocjacji |
| k_{nr} | Stała szybkości zaniku bezpromienistego |
| k_r | Stała szybkości zaniku promienistego |
| $P_{i;j}$ | Prawdopodobieństwo przeskoku nośnika ładunku między molekułami w sieci dyskretnej |
| R | Odległość między węzłami sieci w regularnej sieci krystalicznej |
| r | Promień wodzący w układzie współrzędnych sferycznych |
| r_c | Promień Onsagera |
| \vec{r}_j | Położenie elektronu w sieci krystalicznej |



| | |
|-----------------|--|
| r_{loc} | Promień lokalizacji elektronu |
| S_0 | Stan podstawowy molekuly |
| S_1 | Pierwszy singletowy stan wzbudzony molekuly |
| S^* | Wzbudzony stan singletowy molekuly |
| T | Temperatura |
| $W(\vec{r})$ | Funkcja opisujaca energie potencjalna noznika lub jej stosunek do k_bT |
| \mathfrak{P} | Prawdopodobienstwo dysocjacji pojedynczej pary elektron - dziura |
| \mathfrak{R} | Prawdopodobienstwo rekombinacji pojedynczej pary elektron - dziura |
| $(2\omega)EML$ | Sygnal rejestrowany w pomiarach elektromodulowanej fotoluminescencji |
| γ | Parametr opisujacy nakladanie sie orbitali molekularnych |
| ϵ_0 | Przenikalnosc elektryczna prazni |
| ϵ_r | Wzgledna przenikalnosc elektryczna osrodka |
| η_0 | Prawdopodobienstwo rozpadu stanu wzbudzonego na pare e-h |
| θ | Kat biegunowy w ukkladzie wspolrzędnych sferycznych |
| κ | Szybknosc rekombinacji nozników ładunku |
| λ | Długość fali światła |
| λ_{em} | Długość fali światła emitowanego przez próbkę |
| λ_{wz} | Długość fali światła wzbudzającego próbkę |
| μ | Ruchliwnosc nozników ładunku |
| ν_0 | Czynnik częstotliwosciowy przeskoku noznika ładunku w objętości |
| ν_{rec} | Czynnik częstotliwosciowy rekombinacji noznika ładunku |
| ξ | Zmienna opisujaca $\cos(\theta)$ |
| $\rho(\vec{r})$ | Funkcja opisujaca gęstość przestrzenną nozników ładunku |
| σ | Szerokosc funkcji rozkladu $g(r)$ |
| τ | Czas zycia stanu wzbudzonego |
| ϕ | Kat azymutalny w ukkladzie wspolrzędnych sferycznych |
| Ω | Prawdopodobienstwo dysocjacji usrednione po rozkladzie par pierwotnych |

Rozdział 1

Wprowadzenie

1.1 Uwagi wstępne

Klasyczne (nieorganiczne) elementy elektroniczne wytwarzane są głównie z krzemu, domieszkowanego różnymi pierwiastkami w celu otrzymania podzespołów o pożądanych właściwościach. Proces produkcji tych elementów jest bardzo dobrze znany i nieustannie udoskonalany, co umożliwia wytwarzanie tanich i wydajnych urządzeń elektronicznych, o powtarzalnych parametrach, dostępnych dla szerokiej grupy odbiorców. Postępująca miniaturyzacja układów elektronicznych pozwala m.in. budować coraz szybsze i bardziej wydajne komputery.

Niestety, produkcja nieorganicznych układów elektronicznych wymaga użycia bardzo czystych, a więc drogich materiałów. Nie bez znaczenia jest również konieczność wykorzystania w tym procesie toksycznych rozpuszczalników, których utylizacja jest bardzo kosztowana, a ponowne wykorzystanie prawie niemożliwe.

Poważną barierą napotykaną przez producentów podzespołów elektronicznych jest ich minimalny rozmiar. Przykładowo, wymiary wytwarzanych obecnie tranzystorów są rzędu kilku bądź kilkunastu odległości między atomami w sieci krystalicznej. Jest to praktycznie granica wielkości tranzystorów budowanych z klasycznych materiałów półprzewodnikowych, gdyż dalsza miniaturyzacja doprowadziłaby do tego, że w obrębie tranzystora znajdowałoby się tylko kilka atomów. W konsekwencji, elementy takie należałoby charakteryzować językiem mechaniki kwantowej, a nie przy pomocy o wiele prostszego i bardziej użytecznego w elektronice opisu bazującego na gęstości prądu i ładunku elektrycznego. Wzrost znaczenia efektów kwantowych spowodowałby także, że osiągnięcie żądanych właściwości elektronicznych byłoby trudne lub nawet niemożliwe.



Obecnie intensywnie poszukuje się różnych metod pozwalających rozwiązać omówione powyżej problemy klasycznej elektroniki. Jednym z najbardziej obiecujących rozwiązań jest wykorzystanie do produkcji układów elektronicznych materiałów molekularnych (organicznych).

Możliwość wykorzystania materiałów molekularnych do produkcji układów elektronicznych jest nieustannie badana od początku lat 70 ubiegłego wieku. Duże zainteresowanie materiałami organicznymi wynika m.in. z ich ogromnego zróżnicowania, co pozwala na otrzymywanie elementów elektronicznych o właściwościach nieosiągalnych w przypadku materiałów klasycznych. Dodatkowo, jak pokazały rozważania teoretyczne oraz badania laboratoryjne, istnieje możliwość produkcji odpowiedników klasycznych elementów elektronicznych, takich jak tranzystory i diody — z wykorzystaniem pojedynczej molekuly. Rodzi to nadzieję na dalszą miniaturyzację urządzeń elektronicznych, a więc zwiększenie ich upakowania w gotowym urządzeniu.

Pomimo tego, że produkcja molekularnych układów scalonych jest nadal wyzwaniem zarówno dla inżynierów, jak i naukowców, na rynku są już dostępne telewizory, których matryce obrazowe są wykonane z organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED) oraz telefony komórkowe i inne urządzenia zaopatrzone w wyświetlacze wykonane z materiałów molekularnych.

Obecnie materiały organiczne najczęściej wykorzystywane są do konstrukcji organicznych diod elektroluminescencyjnych oraz ogniw fotowoltaicznych. Działanie ogniw fotowoltaicznych opiera się na oddziaływaniu materiału molekularnego z kwantami światła, w wyniku którego powstają stany wzbudzone (ekscytony). Ekscytony mogą z kolei ulec rozpadowi (dysocjacji) na elektrony i dziury, które następnie dryfują w kierunku odpowiednich elektrod i są przez te elektrody zbierane [1–3]. Ruch nośników ładunku w materiale obserwowany jest w postaci fotoprądu. W przypadku diod elektroluminescencyjnych mamy do czynienia z procesem odwrotnym: nośniki ładunku obu znaków, wprowadzone do materiału molekularnego przez elektrody, dryfują przezeń w kierunku elektrod przeciwnych. Jeżeli nośniki przeciwnych znaków znajdują się dostatecznie blisko siebie, możliwa staje się ich rekombinacja. W wyniku rekombinacji powstaje stan wzbudzony, który na skutek przejścia do stanu podstawowego może wyemitować foton, co jest obserwowane jako świecenie (luminescencja) materiału diody.

W organicznych układach molekularnych zarówno proces rekombinacji bimolekularnej, jak i objętościowej fotogeneracji ładunku przebiega z udziałem stanu pośredniego pary związanej elektron-dziura (electron-hole, e-h) [1–3]. Stan pary e-h podatny jest na działanie zewnętrznego pola elektrycznego - pod jego wpływem pary te łatwiej ulegają rozerwaniu (dysocjacji). W przypadku ogniw fotowoltaicznych jest to zjawisko pożądane, gdyż skutkuje zwiększeniem ich wydajności. Ów proces jest niekorzystny w przypadku



diod OLED, ponieważ powoduje obniżenie wydajności świecenia. Wpływ zewnętrznego pola elektrycznego na stany wzbudzenia elektronowego, w tym na stan par e-h — jest dość złożony. W rezultacie, w literaturze znanych jest wiele modeli próbujących opisać dysocjację tychże stanów w obecności zewnętrznego pola elektrycznego.

W niniejszej rozprawie podjęto badania nad wpływem pola elektrycznego na proces dysocjacji stanów wzbudzonych. Skupiono się głównie na wyjaśnieniu zjawiska wygaszenia fotoluminescencji materiałów molekularnych, obserwowanego w obecności zewnętrznego pola elektrycznego. W tym celu wykorzystano różne modele dysocjacji par e-h.

1.2 Cel i struktura pracy

Celem prezentowanej rozprawy doktorskiej jest:

- analiza mechanizmu dysocjacji ekscytonów pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego w organicznym molekularnym ciele stałym,
- interpretacja danych doświadczalnych uzyskanych metodą elektromodulowanej fotoluminescencji (EML) na gruncie różnych modeli separacji nośników ładunku.

Zainteresowanie powyższą tematyką wynika z konieczności weryfikacji istniejących modeli zjawisk fizycznych w materiałach molekularnych lub stworzenia modeli nowych. Należy przy tym pamiętać, że skuteczna adaptacja opisów zjawisk w półprzewodnikach nieorganicznych może wymagać nieraz daleko idących modyfikacji, a nawet przyjęcia zupełnie nowego podejścia, co może być zadaniem trudnym. Wobec obiecujących perspektyw elektroniki molekularnej, podjęty wysiłek wydaje się być opłacalny.

Realizacja wyznaczonych celów wymagała:

- krytycznego przeglądu literatury przedmiotu na temat dysocjacji ekscytonów i elektromodulacji fotoluminescencji,
- opracowania programów komputerowych, umożliwiających obliczenie wydajności rozdziału nośników ładunku — na gruncie wybranych modeli teoretycznych,
- sprawdzenia poprawności działania stworzonych programów komputerowych, poprzez porównanie uzyskanych rezultatów z danymi prezentowanymi w literaturze dla typowych wartości parametrów użytych w tychże modelach,

-
- dopasowania krzywych teoretycznych do danych doświadczalnych, uzyskanych w wyniku pomiarów elektromodulowanej fotoluminescencji w wybranych materiałach organicznych,
 - interpretacji uzyskanych wyników,
 - wyjaśnienia ewentualnego braku zgodności krzywych teoretycznych z danymi doświadczalnymi i zaproponowanie ewentualnych poprawek.

W pracy dokonano dopasowania krzywych teoretycznych do danych doświadczalnych uzyskanych metodą elektromodulowanej fotoluminescencji dla kilku materiałów organicznych powszechnie wykorzystywanych we współczesnej elektronice organicznej jako:

- warstwy transportujące dziury:
 - dendrymer aminowy m – MTDATA,
 - dwuamina TAPC,
- warstwy transportujące elektrony:
 - batokuproina BCP,
 - chinolinowy kompleks glinu Alq₃,
- elektroluminescencyjne emitery światła:
 - chinolinowy kompleks glinu Alq₃,
 - fenylopirydynowy kompleks irydu Ir(ppy)₃,
 - kompleks platyny i dipirydylobenzenu FPtCl.

Warto tutaj nadmienić, że wyszczególnione materiały są dobrymi emiterami fluorescencyjnymi (m – MTDATA, TAPC, BCP, Alq₃) oraz fosforescencyjnymi (Ir(ppy)₃, FPtCl), a także przejawiają dobre własności fotoprzewodzące.

Do badań wybrano związki, w których za procesy generacji nośników ładunku odpowiedzialne są różne stany wzbudzenia elektronowego, to jest: monomery singletowe (TAPC, m – MTDATA, BCP, Alq₃) i trypletowe (Ir(ppy)₃, FPtCl), ekscymery singletowe (TAPC) i trypletowe (FPtCl), dimery singletowe (BCP) oraz ekscypleksy singletowe (warstwy dwuskładnikowe m – MTDATA:BCP). Wśród wybranych organicznych kompleksów metali, niskoenergetyczne wzbudzenia elektronowe w Alq₃ są zlokalizowane na ligandach, a w Ir(ppy)₃ i FPtCl mają w dużej mierze charakter przejść elektronu



z metalu na ligand. Tak zróżnicowany zestaw materiałów pozwolił przetestować wybrane modele teoretyczne procesu separacji nośników ładunku na stanach różniących się stopniem delokalizacji wzbudzenia elektronowego. Na wybór materiałów wpłynął również fakt, że uzyskane dla nich wyniki eksperymentalne elektromodulowanej fotoluminescencji są dostępne w szerokim zakresie pól elektrycznych. W rozprawie odwołano się do eksperymentów prowadzonych w warunkach, w których różne rodzaje elektromodulacji fotoluminescencji jak najmniej konkurują ze sobą.

Wstępna analiza danych doświadczalnych wskazała, że za proces elektromodulacji fotoluminescencji w wybranych materiałach odpowiedzialny jest mechanizm dysocjacji ekscytonów, natomiast wpływ innych zjawisk, takich jak efekt Starka i oddziaływanie ekscyton-ładunek elektryczny — można zaniedbać. Przegląd literatury przedmiotu pozwolił stwierdzić, że dotychczasowa analiza wyników EML w materiałach organicznych najczęściej opierała się na teorii Onsagera. Warto przypomnieć, że stosując ów formalizm do organicznych fotoprzewodników zwykle zakłada się, że proces dysocjacji ekscytonów przebiega poprzez stan pośredni pary związanej e-h, w którym elektron i dziura są początkowo rozdzielone na odległość jednej lub kilku stałych sieciowych. W modelu Onsagera prawdopodobieństwo dysocjacji pary e-h oblicza się rozpatrując ruch dyfuzyjny nośników ładunku w ośrodku ciągłym przy założeniu, że nośniki ładunku rekombinują punktowo z nieskończoną szybkością. W prezentowanej rozprawie to nierealistyczne założenie zostało poddane weryfikacji, poprzez zastosowanie modeli uwzględniających skończoną szybkość rekombinacji i rozciągłość przestrzenną centrum rekombinacyjnego, istniejącego w ośrodku ciągłym oraz w ośrodku dyskretnym.

Niniejsza rozprawa składa się z siedmiu rozdziałów. Początkowe rozdziały zawierają niezbędne wiadomości dotyczące stanów wzbudzenia elektronowego, występujących w pojedynczej molekuule oraz w układach molekularnych.

Rozdział trzeci prezentuje podstawy fizyczne elektromodulacji fotoluminescencji oraz przedstawia podstawowe mechanizmy fizyczne mogące stać za tym zjawiskiem.

W rozdziale czwartym przedstawiono schemat fotogeneracji nośników ładunku w organicznym ciele stałym z udziałem stanu pary związanej e-h. Szczegółowo zaprezentowano najważniejsze modele opisujące proces rozdziału nośników ładunku, z uwzględnieniem dyfuzji w ośrodku ciągłym oraz dyskretnym. Przedstawiono modele rozpatrujące wpływ zewnętrznego pola elektrycznego na proces dysocjacji oraz te modele, w których bierze się pod uwagę skończoną szybkość rekombinacji końcowej nośników ładunku. W rozdziale tym wyjaśniono również konieczność stosowania dyfuzyjnego opisu rozdziału nośników ładunku w układach molekularnych.

Rozdziały piąty i szósty prezentują wyniki badań wykonanych przez autora rozprawy. W rozdziale piątym przedstawiono wyniki symulacji numerycznych rozdziału nośników ładunku w zależności od stałego, zewnętrznego pola elektrycznego oraz porównano różne modele teoretyczne tego procesu. Rozdział ten zawiera również krótkie omówienie algorytmów użytych w obliczeniach.

W rozdziale szóstym omówiono technikę pomiaru sygnałów elektromodulowanej fotoluminescencji oraz zamieszczono analizę wyników doświadczalnych z uwzględnieniem różnych procesów, prowadzących do EML, poświęcając szczególną uwagę dysocjacji ekscytonów pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Wyniki doświadczalne EML dla Alq_3 , m – MTDATA, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ oraz TAPC, zaczerpnięte kolejno z następujących publikacji:

- W. Stampor, J. Kalinowski, P. Di Marco i V. Fattori, „Electric field effect on luminescence efficiency in 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq_3) thin films” *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) str. 1935-1937;
- W. Stampor, „Electromodulation of fluorescence in hole-transporting materials for organic light-emitting diodes. Part II: Starburst amines”, *Chem. Phys.* 315 (2005) str. 259-266;
- W. Stampor and J. Meżyk, „Electromodulation of photoluminescence in vacuum-evaporated films of fac-tris(2-phenylpyridine)iridium(III)” *Chem. Phys.* 337 (2007) str. 151-160;
- W. Stampor „Electromodulation of fluorescence in hole-transporting materials (TPD, TAPC) for organic light-emitting diodes”, *Chem. Phys.* 256 (2000) str. 351-362.

Zamieszczone tamże wyniki pomiarów EML w przypadku BCP, FPtCl oraz mieszaniny m – MTDATA : BCP powstały przy współudziale autora niniejszej rozprawy.

Rozprawę wieńczy podsumowanie oraz końcowe wnioski z przeprowadzonych badań.

Tematyka poruszana w niniejszej rozprawie doktorskiej była w dużej mierze przedmiotem wymienionych poniżej publikacji autora rozprawy:

- „Sano-Tachiya-Noolandi-Hong versus Onsager modelling of charge photogeneration in organic solids”, K. Falkowski, W. Stampor, P. Grygiel, W. Tomaszewicz, *Chem. Phys.* (2012) vol. 392, str. 122-129;
- „Electromodulation of photoluminescence in vacuum - evaporated films of bathocuproine”, M. Miśnik, K. Falkowski, W. Mróz, W. Stampor, *Chem. Phys.* (2013) vol. 410, str. 45-54;



-
- „Electromodulation of monomer and excimer phosphorescence in vacuum - evaporated films of platinum (II) complexes of 1,3-di(2-pyridyl) benzenes”, W. Mróz, K. Falkowski, M. Miśnik, E. Rossi, M. Balordi, W. Stampor, *Org. Electron.* (2013) vol. 14, str. 2880-2888;
 - „Geminate-pair dissociation yield in systems with exponential energetic disorder – A Monte Carlo study”, W. Tomaszewicz, K. Falkowski, W. Stampor, P. Grygiel, *J. Non-Crystalline Solids*, (2014) vol. 387, str. 128-131;
 - „Electromodulation and magnetomodulation of exciton dissociation in electron donor (starburst amine):electron acceptor (bathocuproine) system”, D. Pelczarski, P. Grygiel, K. Falkowski, M. Klein, W. Stampor, *Org. Electron.* (2015) vol. 25, str. 362-376;
 - „Sano-Tachiya-Noolandi-Hong, Onsager and Braun models vs Monte Carlo simulation of charge photogeneration in organic solids”, P. Grygiel, K. Falkowski, D. Pelczarski, W. Stampor, *Org. Electron.* (2016) vol. 39, str. 328-339.

Rozdział 2

Stany wzbudzenia elektronowego w układach molekularnych

2.1 Wiązania chemiczne w molekułach organicznych

Strukturę elektronową cząsteczek oraz zmiany tejże, spowodowane różnego rodzaju oddziaływaniami (w tym oddziaływaniem z promieniowaniem elektromagnetycznym), można najlepiej wyjaśnić za pomocą teorii orbitali molekularnych. W teorii tej zakłada się, że w procesie formowania się wiązań chemicznych biorą udział tylko elektrony z powłoki walencyjnej, natomiast elektrony z głębszych powłok atomowych pozostają na swoich orbitalach atomowych. Pozwala to opisać orbitale molekularne jako kombinację liniową orbitali walencyjnych izolowanych atomów.

Na przykład, oddziaływanie dwóch identycznych atomów o orbitalach walencyjnych χ_1 i χ_2 powoduje powstanie molekuly o dwóch orbitalach molekularnych χ_A i χ_B [4]:

$$\chi_A = \chi_1 + \chi_2, \quad (2.1)$$

$$\chi_B = \chi_1 - \chi_2. \quad (2.2)$$

W wyniku takiego oddziaływania jeden z powstałych orbitali molekularnych, χ_A , ma energię niższą niż orbitale izolowanego atomu. Orbital taki nazywamy wiążącym, natomiast drugi, który ma energię większą niż orbital atomowy, χ_B , nazywamy antywiązącym. Względne położenie poziomów energetycznych związanych z omawianymi orbitalami przedstawiono na rysunku 2.1.

Jeżeli każdy z orbitali atomowych jest obsadzony pojedynczo lub jeden z orbitali jest obsadzony podwójnie, a drugi pozostaje nieobsadzony, to w

uwzględniamy cztery możliwe kombinacje części spinowej [4]:

$$\alpha(1)\alpha(2), \quad (2.3)$$

$$\beta(1)\beta(2), \quad (2.4)$$

$$\alpha(1)\beta(2), \quad (2.5)$$

$$\beta(1)\alpha(2). \quad (2.6)$$

Funkcje (2.3) i (2.4) są symetryczne względem przestawienia elektronów. Z kolei funkcje (2.5) i (2.6) nie są ani symetryczne, ani antysymetryczne i różnią się tylko zamianą elektronów. Ponieważ całkowita funkcja falowa układu fermionów musi być antysymetryczna, należy zamiast funkcji (2.5) i (2.6) użyć ich kombinacji liniowych:

$$\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2), \quad (2.7)$$

$$\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2), \quad (2.8)$$

z których pierwsza jest symetryczna a druga — antysymetryczna.

Taki opis składowej spinowej molekularnej funkcji falowej prowadzi do czterech możliwych funkcji orbitali molekularnych (spinoorbitali):

$$\Psi_S = \Psi_P^S [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)], \quad (2.9)$$

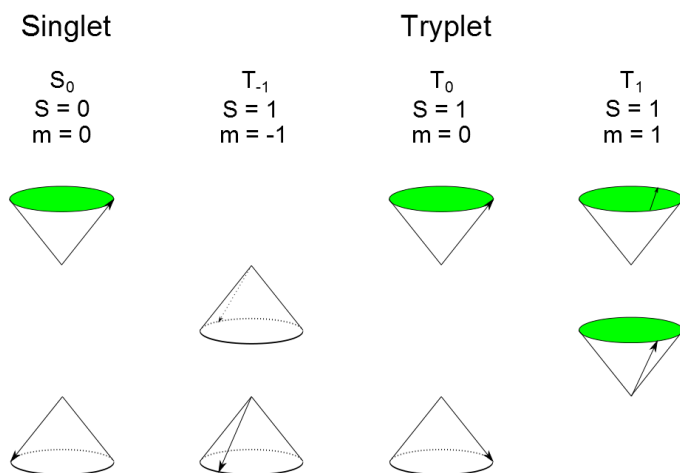
$$\Psi_T = \Psi_P^A [\alpha(1)\alpha(2)], \quad (2.10)$$

$$\Psi_T = \Psi_P^A [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)], \quad (2.11)$$

$$\Psi_T = \Psi_P^A [\beta(1)\beta(2)], \quad (2.12)$$

gdzie Ψ_P^S i Ψ_P^A opisują składowe przestrzenne funkcji falowej orbitali molekularnych, z których pierwszy jest symetryczny a drugi antysymetryczny [4].

Otrzymane funkcje falowe różnią się całkowitym spinowym momentem pędu. W przypadku funkcji falowej (2.9), całkowity moment spinowy wynosi zero, czemu odpowiada spinowa liczba kwantowa $S = 0$. Spowodowane jest to faktem, że za powstanie wiązania w molekuole odpowiedzialna jest para elektronów o spinach ustawionych przeciwnie. Natomiast funkcjom spinowym (2.10), (2.11), (2.12) odpowiada równoległe ustawienie spinów obu elektronów, przy czym spinowa liczba kwantowa $S = 1$. W stanach tych rzut całkowitego spinu na wybraną oś ma odpowiednio wartości (w jednostkach \hbar) 1, 0 lub -1. Stany opisane funkcjami falowymi (2.10), (2.11) i (2.12) mają taką samą energię. Powoduje to, że odpowiadający im stan molekularny jest



Rysunek 2.2: Schemat wzajemnej orientacji spinów w stanach singletowych i trypletowych [5]

trzykrotnie zdegenerowany i nazywany jest stanem trypletowym (trypletem), natomiast stan opisany funkcją (2.9) — stanem singletowym (singletem).

Schemat orientacji spinów w omawianych stanach molekularnych znajduje się na rysunku 2.2, przedstawiającym wzajemną orientację spinów elektronów we wzbudzonej molekuale. Należy zaznaczyć, że w stanie singletowym kierunki spinów są względem siebie przesunięte w fazie o 180° , natomiast w stanie trypletowym o liczbie kwantowej $m = 0$ kierunki spinów są zgodne w fazie.

2.3 Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego

Promieniowanie elektromagnetyczne jest oscylującym polem elektrycznym i magnetycznym, przy czym kierunki oscylacji tych pól są wzajemnie prostopadłe i prostopadłe do kierunku rozchodzenia się tegoż promieniowania.

Jeżeli cząsteczka zostanie oświetlona promieniowaniem elektromagnetycznym, pojawia się oddziaływanie pomiędzy nią a polem elektromagnetycznym cząsteczki. W rezultacie, energia niesiona przez kwant promieniowania może zostać zaabsorbowana przez tę molekułę. Jeżeli molekuła będzie w chwili absorpcji w stanie wzbudzonym, może wyemitować „własny” kwant promie-

niowania; mówimy wówczas o emisji wymuszonej.

Klasyczny opis absorpcji promieniowania przez dowolną substancję (gaz, ciało stałe, ciecz) reprezentuje empiryczne prawo Lamberta-Beera [6]:

$$I = I_0 10^{-\epsilon_a c_m l}, \quad (2.13)$$

w którym I_0 oznacza natężenie monochromatycznego promieniowania padającego, I – natężenie promieniowania przepuszczonego przez próbkę, c_m – stężenie molowe, l – drogę jaką światło pokonuje w próbce, natomiast ϵ_a jest molowym współczynnikiem ekstynkcji, charakterystycznym dla danego materiału i zależnym od długości fali promieniowania padającego. Zwykle ϵ_a podaje się w cm^{-1} przypadających na jednostkowe stężenie molowe ($1M = \frac{mol}{dm^3}$).

Powyższe prawo przestaje być słuszne, przy oświetlaniu próbki promieniowaniem o dużym natężeniu (np. przy użyciu laserów) tak, że w danej chwili, w określonym obszarze próbki znaczna część cząsteczek znajduje się w stanie wzbudzonym, a nie w stanie podstawowym.

Alternatywną miarą intensywności absorpcji, często wykorzystywaną w rozważaniach teoretycznych, jest tak zwana siła oscylatora, f_{os} , określona zależnością [6]:

$$f_{os} = C \int \epsilon_a(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (2.14)$$

gdzie $\tilde{\nu}$ opisuje liczbę falową wyrażoną w cm^{-1} , $C = 4.315 * 10^{-9} cm^2 \frac{mol}{dm^3}$.

Zasadnicza różnica między siłą oscylatora a współczynnikiem absorpcji (ekstynkcji) promieniowania polega na tym, że w pierwszym przypadku mamy do czynienia z intensywnością absorpcji scałkowaną po całym paśmie częstotliwości, natomiast w drugim — $\epsilon_a(\tilde{\nu})$ jest miarą intensywności absorpcji dla określonej liczby falowej.

W celu pełnego opisu mechanizmu absorpcji niezbędne jest zastosowanie reguł mechaniki kwantowej. Niestety, złożoność tego procesu nie pozwala uzyskać analitycznego rozwiązania stosownych równań; możliwe jest tylko uzyskanie rozwiązania przybliżonego, z wykorzystaniem rachunku zaburzeń zależnego od czasu.

W podejściu tym zakłada się, iż molekula początkowo znajduje się w stanie stacjonarnym opisanym funkcją falową Ψ_i , która spełnia równanie Schrödingera:

$$\hat{H}_{mol} \Psi_i = \mathcal{E}_i \Psi_i, \quad (2.15)$$

gdzie \hat{H}_{mol} jest operatorem Hamiltona opisującym wszystkie oddziaływania w molekule, natomiast \mathcal{E}_i jest energią i -tego stanu molekularnego.

Gdy układ taki zostanie oświetlony promieniowaniem elektromagnetycznym, zmienne w czasie pole elektromagnetyczne zaczyna — jak już wspomniano — oddziaływać z „własnym” polem elektromagnetycznym molekuly.

Wynikiem tego oddziaływania jest konieczność zastąpienia statycznego operatora \hat{H}_{mol} nowym operatorem \hat{H}_{od} , który uwzględnia, oprócz oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych, również oddziaływanie z zewnętrznym polem elektromagnetycznym. W teorii zaburzeń zakłada się, iż jest ono niewielkie i operator \hat{H}_{od} można przedstawić jako sumę hamiltonianu stacjonarnego, \hat{H}_{mol} oraz pewnego operatora, \hat{H}_{ph} opisującego zaburzenie wywołane oddziaływaniem ze światłem. Funkcje własne Ψ_i^{od} nowego operatora \hat{H}_{od} będą różnić się od funkcji własnych Ψ_i operatora \hat{H}_{mol} i ponadto staną się zależne od czasu. Otrzymamy więc:

$$\hat{H}_{od}\Psi_i^{od} = (\hat{H}_{mol} + \hat{H}_{ph})\Psi_i^{od} = \mathcal{E}_i^{od}\Psi_i^{od}. \quad (2.16)$$

Zgodnie z teorią, nowe funkcje własne Ψ_i^{od} omawianego zagadnienia można przedstawić jako kombinację liniową funkcji własnych układu niezaburzonego:

$$\Psi_i^{od} = \sum a_j(t)\Psi_j, \quad (2.17)$$

w której współczynniki $a_j(t)$ określają zależne od czasu wkłady poszczególnych funkcji falowych stanu stacjonarnego Ψ_j do stanu wzbudzonego Ψ_i^{od} .

Takie podejście do mechanizmu absorpcji pozwala opisać oddziaływanie cząsteczki z promieniowaniem jako proces mieszania różnych stanów niezaburzonych Ψ_j molekuly; oznacza to, że stan cząsteczki oddziałującej z promieniowaniem zawiera wszystkie stany niezaburzone. Jeżeli w pewnej chwili czasu t_0 molekula przestanie być oświetlana promieniowaniem, to istnieje niezerowe prawdopodobieństwo, iż przejdzie ona ze stanu pierwotnego i do innego stanu własnego j . Prawdopodobieństwo to jest określone przez kwadrat modułu odpowiedniego współczynnika $a_j(t)$ w rozwinięciu (2.17). Prawdopodobieństwo takiego przejścia, dla pierwszego rzędu rachunku zaburzeń opisane jest wzorem [6]:

$$|a_j(t)|^2 = \frac{8\pi^3}{3h^2} \langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_j \rangle^2 \rho(\nu_{i,j}) t_0, \quad (2.18)$$

gdzie $\rho(\nu_{i,j})$ jest gęstością promieniowania (tj. energią przypadającą na jednostkę objętości ośrodka) przy częstotliwości ν odpowiadającej przejściu ze stanu i do stanu j , t_0 jest czasem oddziaływania zaburzenia, natomiast $\langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_j \rangle$ jest tak zwanym dipolowym momentem przejścia ($\hat{\mu}$ jest operatorem momentu dipolowego, równym $e \sum_n \vec{r}_n$, przy czym e jest ładunkiem elektronu, a \vec{r}_n jest wektorem położenia n -tego elektronu).

Jak wynika ze wzoru (2.18), prawdopodobieństwo określonego przejścia elektronowego jest proporcjonalne do kwadratu momentu przejścia. Zasadniczo wielkość tę można wyznaczyć metodami kwantowo-mechanicznymi, ale

można ją również otrzymać z widma absorpcji promieniowania, wykorzystując związek z siłą oscylatora f :

$$f = \frac{8\pi^2}{3he^2} \langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_j \rangle^2 m_e \nu_{i,j}, \quad (2.19)$$

w którym m_e jest masą elektronu [6].

Z zasady zachowania energii wynika, że jeżeli energia stanu końcowego jest większa niż stanu początkowego, jej różnica musi być dostarczona przez zewnętrzne pole elektromagnetyczne. Tak więc wzór (2.18) opisuje prawdopodobieństwo absorpcji fotonu. W sytuacji odwrotnej — rzecz jasna — cząsteczka musi wyemitować kwant promieniowania. Mówimy wówczas o emisji wymuszonej na skutek oddziaływania z zewnętrznym polem elektromagnetycznym.

W warunkach niezbyt intensywnego wzbudzenia dominuje zwykle emisja spontaniczna, którą także można opisać na gruncie rachunku zaburzeń — w takim przypadku czynnikiem zaburzającym są przypadkowe oddziaływania molekuly z losowymi fluktuacjami pola elektromagnetycznego oraz zjawiska termiczne zachodzące w ośrodku.

2.4 Czas życia stanu wzbudzonego

Jeżeli wzbudzona molekula nie oddziaływałaby z otoczeniem, pozostałaby w takim stanie nieskończenie długo (ów stan opisuje jedno ze stacjonarnych rozwiązań równania Schrödingera). W rzeczywistości molekula podlega oddziaływaniu różnych czynników, np. fluktuacji pola elektrycznego czy temperatury otoczenia, skutkiem czego może ona — ze skończonym prawdopodobieństwem — przejść do stanu podstawowego. Miarą owego prawdopodobieństwa jest czas życia stanu wzbudzonego.

Czas życia stanu wzbudzonego definiuje się jako:

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}}, \quad (2.20)$$

gdzie k_r jest stałą szybkości opisującą zanik stanu wzbudzonego z emisją fotonu, a k_{nr} jest stałą szybkości opisującą zanik bezpromienisty stanu wzbudzonego. Jeżeli istnieje więcej dróg zaniku stanu wzbudzonego, jego czas życia definiuje się jako:

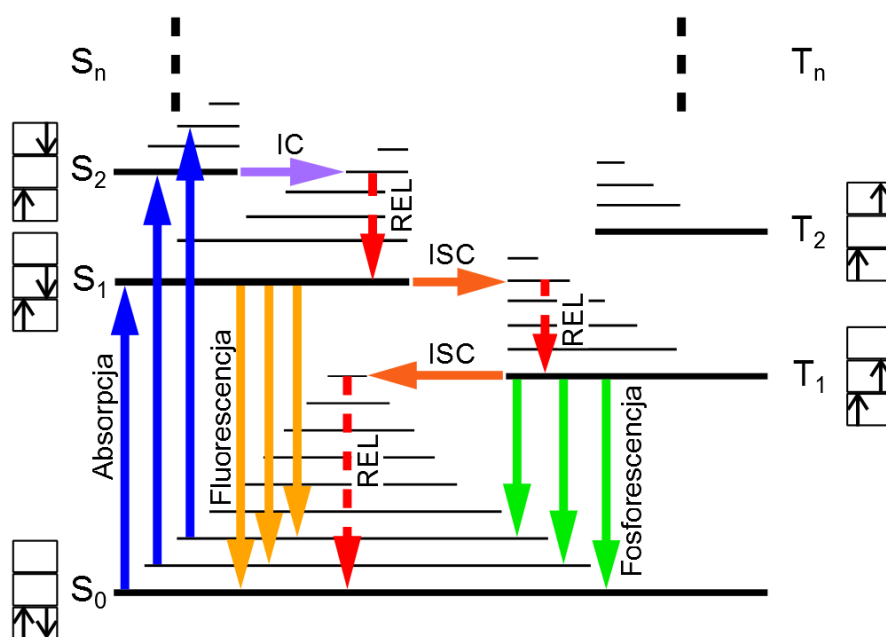
$$\tau = \frac{1}{\sum_i k_i}, \quad (2.21)$$

gdzie k_i są stałymi szybkości opisującymi wszystkie możliwe procesy.



2.5 Diagram stanów wzbudzonych

Diagram poziomów energetycznych orbitali molekularnych, zwany diagramem Jabłońskiego, wykorzystuje się w celu przedstawiania struktury elektronowej izolowanej cząsteczki. Diagram ten pozwala także opisać procesy fotofizyczne, zachodzące w takiej cząsteczce. Przykład diagramu Jabłońskiego przedstawiono na rysunku 2.3.



Rysunek 2.3: Diagram Jabłońskiego

Jak wynika z rysunku, na schemacie nanosi się stany singletowe oraz trypletowe, oznaczone odpowiednio symbolami S i T i ponumerowane w kierunku ich wzrastających energii. Dla przejrzystości obrazu układy stanów o różnej multipletowości rysuje się oddzielnie. Zazwyczaj, w większości procesów fizycznych i fotochemicznych znaczenie ma jedynie kilka najniższych poziomów energetycznych, stąd ich liczba na rysunku jest ograniczona. Każdy z poziomów na diagramie reprezentuje punkt o najniższej energii z całej powierzchni energii potencjalnych.

Proces absorpcji fotonu reprezentuje pionowa strzałka skierowana ku wyższym poziomom energetycznym (niebieskie strzałki na rysunku 2.3). Zgodnie z regułami wyboru, absorpcja zachodzi z zachowaniem multipletowości spinowej elektronu i na diagramie odpowiadają jej pionowe przejścia pomiędzy stanami o tej samej multipletowości (przejścia singlet-singlet i tryplet-tryplet).

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że istnieje również możliwość przejść ze stanu singletowego S_0 do stanu trypletowego T_1 . Proces ten jest jednak mało wydajny i zachodzi tylko w molekułach, w których występuje silne sprzężenie spin-orbita — na przykład zawierających atomy metali ciężkich, takich jak platyna czy iryd [7].

Zanik stanów wzbudzonych może odbywać się z emisją fotonu lub bezpromieniście. Przejścia takie oznaczone są na diagramie pionowymi strzałkami zwróconymi w dół, to jest w kierunku poziomów o malejącej energii. W przypadku zaniku promienistego, połączonego z emisją fotonu, wyróżniamy dwa główne mechanizmy świecenia: fluorescencję i fosforescencję. O fluorescencji mówimy, gdy obserwujemy emisję fotonu związaną z przejściami między stanami o tej samej multipletowości spinowej. Proces ten jest szybki i zwykle czas życia stanów wzbudzonych jest rzędu nanosekund. Zwykle, zgodnie z regułą Kasy, mamy do czynienia z przejściami $S_1 \rightarrow S_0$ [2, 6]. W przypadku fosforescencji przejścia zachodzą pomiędzy stanami o różnej multipletowości spinowej (zazwyczaj $T_1 \rightarrow S_0$). Zanik stanu wzbudzonego w wyniku fosforescencji przebiega znacznie wolniej niż zanik fluorescencyjny i zachodzi zazwyczaj na skali co najmniej mikrosekund.

O procesach bezpromienistych mówimy, gdy stan wzbudzony zanika w wyniku relaksacji oscylacyjnej, konwersji wewnętrznej lub przejść międzysystemowych. Na skutek relaksacji oscylacyjnej (REL) stan elektronowy traci nadmiarową energię, związaną z oscylacjami. Utrata tejże energii odbywa się na skutek zderzeń (w ciele stałym połączonych z emisją fononów), powodujących zamianę energii oscylacji na energię kinetyczną, przekazywaną innym cząsteczkom. W przypadku konwersji wewnętrznej i przejść międzysystemowych energia całkowita molekuly nie ulega zmianie. W wyniku konwersji wewnętrznej (internal conversion — IC) molekula w stanie wzbudzonym może przejść z wyższego stanu wzbudzenia elektronowego do stanu niższego, w którym posiadać będzie dodatkową energię związaną ze wzbudzeniem oscylacyjnym. Multipletowość spinowa stanów biorących udział w konwersji wewnętrznej pozostaje zachowana. Przejścia tego typu między wyższymi stanami wzbudzonymi zachodzą nadzwyczaj szybko, więc emisja z tychże stanów jest znikoma. Natomiast konwersja wewnętrzna z pierwszego stanu wzbudzonego jest procesem na tyle powolnym, że fluorescencja może z nią współzawodniczyć [2, 3, 8]. O przejściach międzysystemowych (intersystem crossing — ISC) mówimy, gdy przejścia następują między stanami elektronowymi o różnej multipletowości spinowej. Przejścia takie są mało efektywne, jednak obecność w molekule ciężkich atomów (np. platyny) powoduje, że wydajność procesu ISC drastycznie wzrasta. Na przykład, w wyniku przejścia międzysystemowego, cząsteczka wzbudzona elektronowo może przejść ze stanu singletowego S_1 do stanu trypletowego T_1 [2, 3, 8]. Konwersje: międzysystemowe



i wewnętrzne są oznaczane na diagramie Jabłońskiego strzałkami poziomymi pomiędzy odpowiednimi stanami energetycznymi.

2.6 Dwumolekularne stany wzbudzone

Omówione do tej pory stany wzbudzone dotyczyły pojedynczej molekuly. Jednak w przypadku materiałów w stanie stałym oraz w gazach i cieczach pod odpowiednim ciśnieniem mogą występować wzbudzenia wielomolekularne. W wyniku takich wzbudzeń, w widmie pojawiają się dodatkowe pasma absorpcji i/lub emisji, związane z absorpcją/emisją wzbudzeń wielomolekularnych.

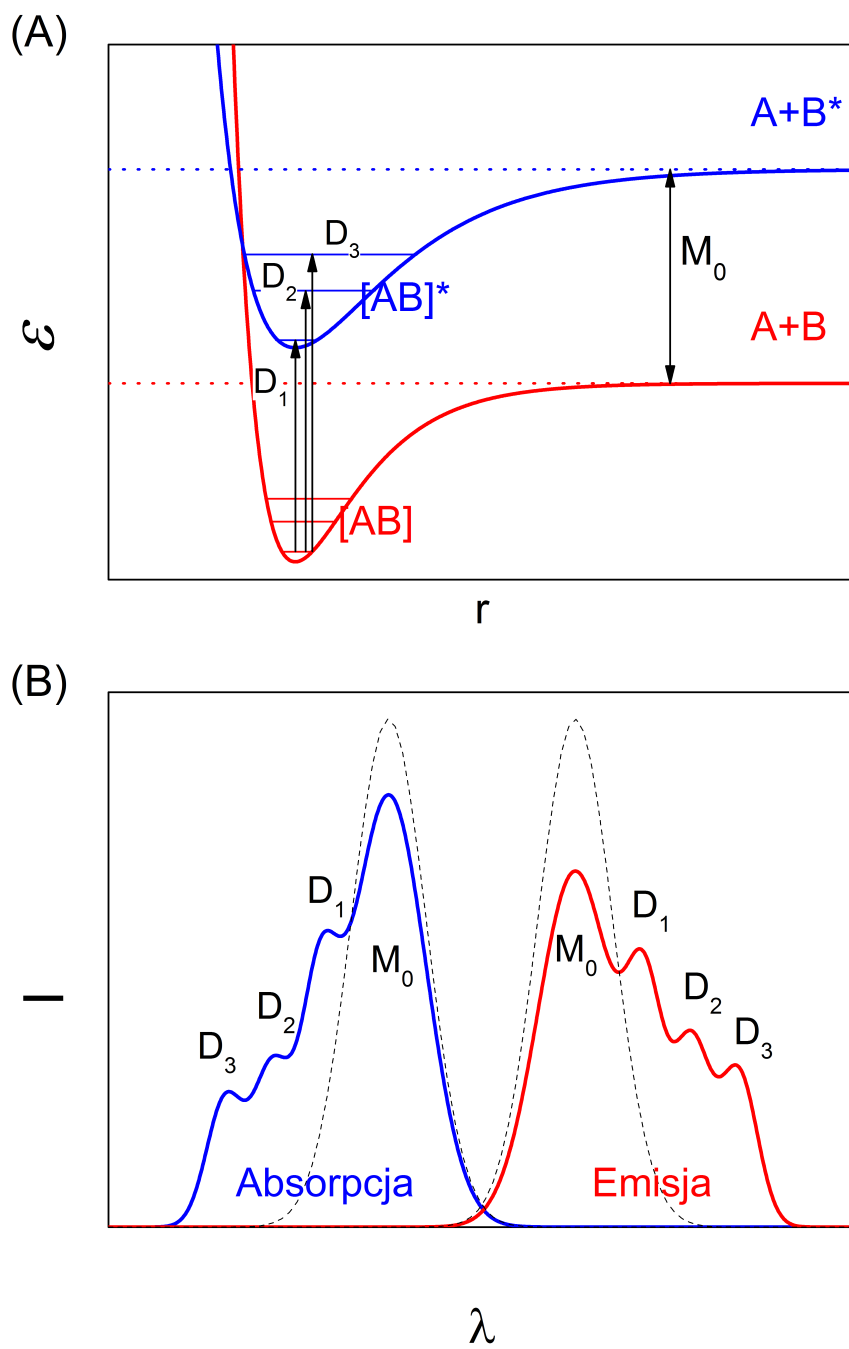
Wzajemne oddziaływanie dwóch molekuł prowadzi do powstawania tzw. stanów dwucząsteczkowych. Dzieje się tak na skutek zderzenia cząsteczek cieczy lub gazu; w przypadku ciała stałego oddziaływanie to może być wynikiem specyficznego rozmieszczenia molekuł w sieci krystalicznej. W wyniku takiego procesu ulegają modyfikacji funkcje falowe cząsteczek, co prowadzi do pojawienia się nowych dozwolonych stanów o energiach różnych od energii stanów podstawowych i stanów wzbudzonych izolowanych molekuł. Możliwe jest również powstanie stanów, będących skutkiem oddziaływania molekuł wzbudzonych z molekułami niewzbudzonymi.

2.6.1 Dimery

Dimery powstają w wyniku oddziaływania dwóch identycznych molekuł znajdujących się odpowiednio blisko siebie. W wyniku takiego zbliżenia następuje zmiana rozkładu ładunku w cząsteczkach, co powoduje pojawienie się między nimi sił odpowiedzialnych za utworzenie stabilnego stanu dimerowego. Energia owego stanu jest niższa niż stanu podstawowego nieoddziaływających molekuł. Stanu dimerowego nie można opisać przy pomocy funkcji falowych izolowanych molekuł.

Rozróżniamy dimery chemiczne, w których występują wiązania kowalencyjne oraz fizyczne, których molekuly powiązane są znacznie słabszymi siłami van der Waalsa. Ze względu na tematykę niniejszej rozprawy, dalsze uwagi będą dotyczyć dimerów fizycznych.

Dimery posiadają również stabilne stany wzbudzenia elektronowego, które można traktować jako pewne stany rezonansowe. Dzięki temu stany dimerowe mogą bezpośrednio absorbować promieniowanie elektromagnetyczne (rysunek 2.4 A). Tak więc w układzie molekularnym o odpowiednio dużym stężeniu dimerów, oprócz pasm absorpcji/emisji powiązanych z widmem izolowanych molekuł, obserwujemy także pasma absorpcji/emisji powiązane ze stanami dimerowymi (2.4 B). Intensywność bezpośredniej absorpcji jest zwy-



Rysunek 2.4: Charakterystyka energetyczna stanów dimerowych (A) oraz widma emisji i absorpcji (B) dimeru (linie ciągłe), przedstawione na tle odpowiednich widm monomeru (linie przerywane)

kle słaba i zależy głównie od koncentracji dimerów. Stany dimerowe można jednak dobrze zaobserwować w widmie emisyjnym materiału molekularnego. Wynika to z faktu, że dimerowe stany wzbudzone mają zwykle energię mniejszą niż molekularne stany wzbudzone w kryształach. Takie położenie stanów elektronowych na skali energii powoduje, iż wzbudzone stany dimerowe są efektywnie tworzone na skutek transportu energii w materiale molekularnym. Następnie stan wzbudzony zanikając do stanu podstawowego dimeru emituje foton, który obserwujemy w widmie emisyjnym. Skutkiem tego procesu jest zmniejszenie emisji monomerowej oraz pojawienie się pasma emisji dimerowej. Kwantowa wydajność świecenia dimerów jest jednak zazwyczaj niewielka.

Stany dimerowe mogą być obserwowane w ciele stałym w przypadku „idealnych” kryształów, gdy płaszczyzny płaskich molekuł lub ich fragmentów w komórce elementarnej są ustawione odpowiednio blisko siebie. Jednak szczególnie podatne na powstawanie stanów dimerowych są obszary zdefektowane. W przypadku cieczy i gazów, stany dimerowe mogą się pojawić tylko przy odpowiednio wysokim stężeniu i ciśnieniu.

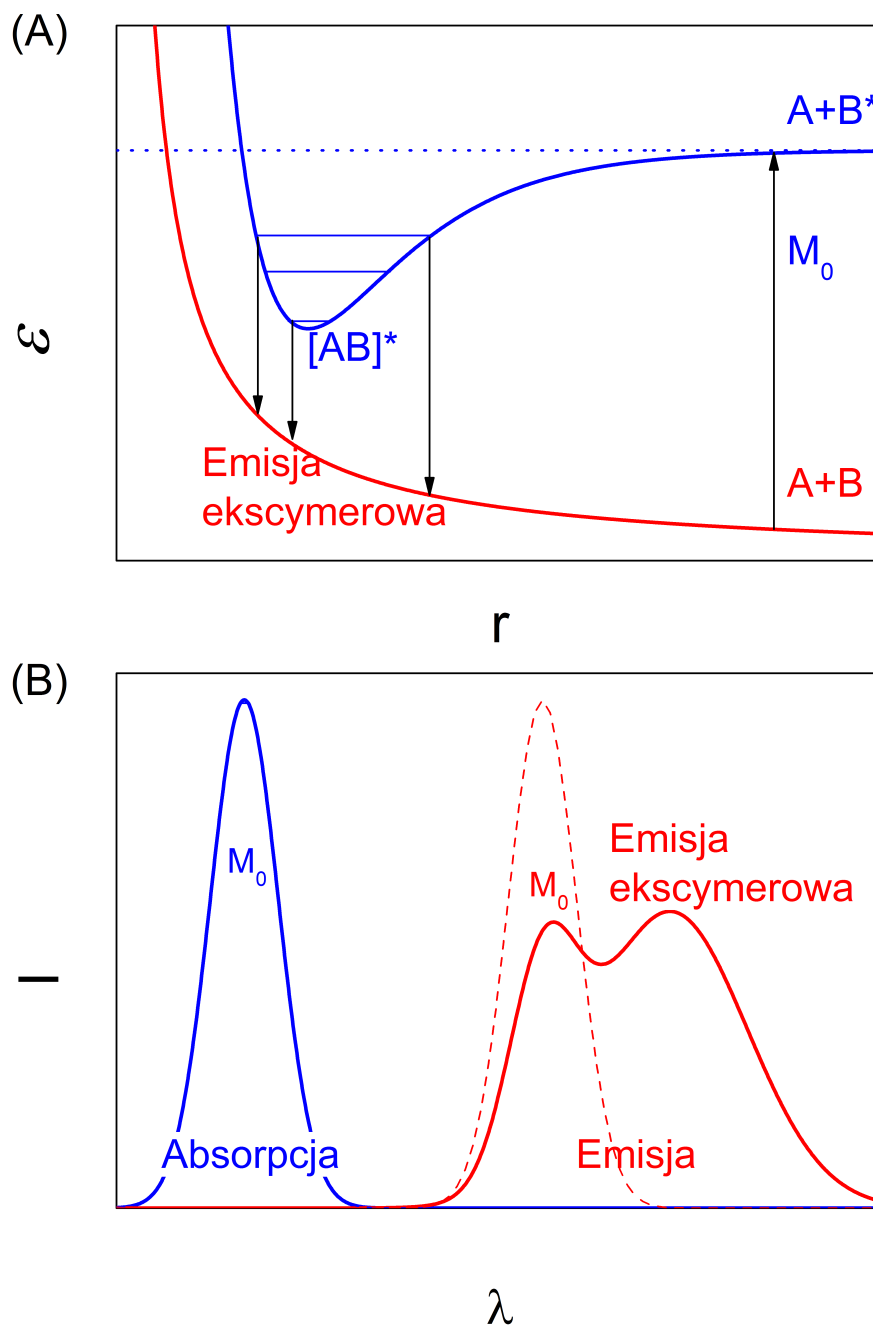
2.6.2 Ekscymery

Ekscymery (excited dimer - dimer wzbudzony), podobnie jak dimery, powstają w wyniku oddziaływania dwóch sąsiednich molekuł tego samego związku chemicznego. Jednak w przeciwieństwie do dimerów, stany ekscymerowe powstają w wyniku oddziaływania cząsteczki wzbudzonej z cząsteczką w stanie podstawowym. Stan ekscymerowy należy traktować jako pewien stan rezonansowy między molekułami. Oznacza to, iż ekscymery nie mają trwałego stanu podstawowego i w wyniku zaniku ekscymerowego stanu wzbudzonego, cząsteczki wchodzące w jego skład przechodzą bezpośrednio do stanów podstawowych molekuł izolowanych. Stan ekscymerowy ma energię niższą od energii stanu wzbudzonego izolowanej molekuły.

Stany ekscymerowe, w przypadku prostych rozważań, można opisać przy pomocy funkcji falowej w postaci [6]:

$$\Psi = a\Psi_{M^*M} + b\Psi_{MM^*} + c\Psi_{M^-M^+} + d\Psi_{M^+M^-}. \quad (2.22)$$

Człony Ψ_{M^*M} , Ψ_{MM^*} w wyrażeniu (2.22) opisują oddziaływanie molekuły wzbudzonej z molekułą w stanie podstawowym, gdy stan wzbudzony jest zlokalizowany odpowiednio na cząsteczce pierwszej lub drugiej. Z kolei funkcje $\Psi_{M^+M^-}$, $\Psi_{M^-M^+}$ opisują przeniesienie elektronu z molekuły pierwszej na drugą i odpowiednio z drugiej na pierwszą. Taki opis stanu ekscymerowego podyktowany jest zachodzącymi rezonansami: związanym z przeniesieniem energii oraz związanym z przeniesieniem ładunku. Stałe współczynniki



Rysunek 2.5: Charakterystyka energetyczna stanów ekscymerowych (A) oraz widmo emisji (B) dla stanu ekscymerowego zestawione z widmem emisji/absorpcji monomeru (na podstawie [9])

we wzorze (2.22) opisują udział odpowiednich składowych w funkcji falowej stanu ekscymerowego.

Ze względu na to, że ekscymery powstają pomiędzy molekułą wzbudzoną a molekułą w stanie podstawowym, nie obserwuje się absorpcji związanej ze stanami ekscymerowymi, jak ma to miejsce w przypadku dimerów. Oznacza to, iż obecności tych stanów nie można stwierdzić porównując widma absorpcji materiału i jego izolowanych molekuł. Jednak ze stanami ekscymerowymi związana jest emisja ekscymerowa. Jako że energia stanu ekscymerowego jest niższa niż stanu wzbudzonego izolowanej molekuły, emitowane w wyniku zaniku tegoż stanu promieniowanie ma energię mniejszą niż energia fotonu powiązanego z zanikiem molekularnego stanu wzbudzonego. Tak więc, w stosunku do widma monomerowego, ekscymerowe widmo emisyjne ulega poszerzeniu i jest przesunięte ku czerwieni, to jest w stronę mniejszych energii fotonów. Widmo to ma kształt obły, to znaczy nie wykazuje struktury vibracyjnej. Przykładowe widma absorpcji i emisji związane z powstaniem ekscymeru zostały przedstawione na rysunku 2.5.

2.6.3 Ekscypleksy

Wzbudzone stany dwumolekularne mogą występować nie tylko pomiędzy molekułami tego samego rodzaju, ale również między dwiema cząsteczkami różnych związków chemicznych. Jeżeli oddziaływanie występuje między dwiema cząsteczkami w stanie podstawowym, mówimy o kompleksach. Gdy cząsteczka w stanie wzbudzonym oddziałuje z cząsteczką w stanie podstawowym, powstający stan nazywany jest ekscypleksem (excited complex-kompleks wzbudzony). Kompleksy oraz ekscypleksy powstają najczęściej w materiale składającym się z mieszaniny molekuł, w którym jeden ich rodzaj pełni rolę donora elektronów (D), natomiast drugi - akceptora elektronów (A). Przeniesienie elektronu z donora na akceptor powoduje, że moment dipolowy takich stanów jest duży.

Stany ekscypleksowe mogą powstawać w wyniku transportu energii pomiędzy molekułami lub w wyniku bezpośredniego oddziaływania kationów z anionami, np. na skutek ich zderzenia. W przypadku drugim, cząsteczki donorowe i akceptorowe przekazują elektron bezpośrednio między sobą; ekscypleks powstaje na skutek przeniesienia elektronu do wyższego stanu wzbudzonego. Z kolei, w wyniku oddziaływania molekuły w stanie wzbudzonym z molekułą w stanie podstawowym, elektron znajdujący się w stanie wzbudzonym donora może przemieścić się do stanu wzbudzonego akceptora lub elektron ze stanu podstawowego donora może przeskoczyć do stanu podstawowego akceptora — jeśli jeden z elektronów akceptora znajduje się w stanie wzbudzonym (patrz rysunek 2.6).



energia tworzenia (ΔE) izolowanych jonów A^- i D^+ ze stanów podstawowych akceptora i donora wynosi:

$$\Delta E = I_G - A_G. \quad (2.24)$$

Jak widać na rysunku 2.6, w skład układu wchodzi jedna cząsteczka wzbudzona D^* (lub A^*), dlatego energia tworzenia ekscypleksu ΔG zmniejszy się o energię wzbudzenia donora (akceptora). W omawianym procesie następuje dodatkowo przeniesienie izolowanych jonów na odległość równowagową r , która jest wielkością charakterystyczną dla ekscypleksu. W wyniku przeniesienia elektronu, energia tworzenia ekscypleksu zostaje pomniejszona o energię oddziaływań elektrostatycznych. Mamy zatem:

$$\Delta G = I_G - A_G - E_{00} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (2.25)$$

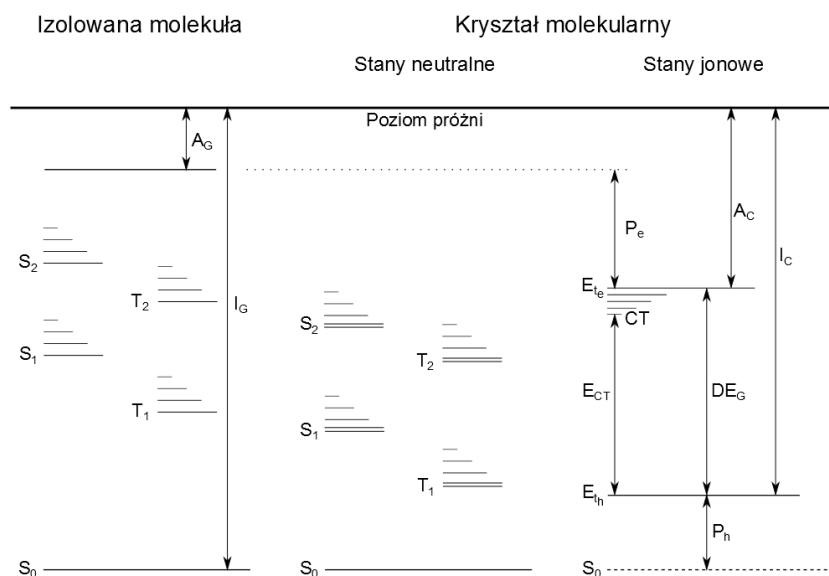
gdzie E_{00} jest energią wzbudzenia stanu singletowego donora lub akceptora. Warunek utworzenia się ekscypleksu opisuje nierówność:

$$\Delta G < 0. \quad (2.26)$$

Jak już wspomniano, ekscypleksy powstają w wyniku oddziaływania molekuł wzbudzonych z molekułami niewzbudzonymi, stąd nie występują one w stanie podstawowym. Podobnie jak w przypadku ekscymerów, ekscypleks należy traktować jako pewien stan rezonansowy, o energii niższej niż energii izolowanych molekuł w stanie wzbudzonym. Oznacza to, iż nie istnieje w widmie absorpcji pasmo odpowiedzialne za absorpcję ekscypleksową. Wzbudzenia ekscypleksowe można natomiast wykryć obserwując w widmie emisji charakterystyczne szerokie pasmo, przesunięte ku czerwieni (mniejszych energii fotonów) względem widm emisji monomerowej donora i akceptora.

2.7 Stany wzbudzone w kryształach molekularnym i ekscytony

Przedstawione i omówione do tej pory stany wzbudzone dotyczyły izolowanej molekuly oraz stanów dwumolekularnych. W przypadku kryształów molekularnych, z uwagi na oddziaływanie pomiędzy położonymi blisko siebie molekułami, opis stanów wzbudzonych jako poziomów energetycznych jest bardziej złożony. Należy pamiętać, że oddziaływanie to skutkuje powstaniem struktury krystalicznej i utrzymaniem cząsteczek w sieci krystalicznej. Opis stanów w kryształach musi zatem uwzględniać oddziaływania między molekułami tworzącymi kryształ.



Rysunek 2.7: Położenie poziomów energetycznych w izolowanej molekuale oraz w kryształe molekularnym [3, 11]

Podstawowym modelem stanów energetycznych w kryształe jest teoria pasmowa, w myśl której oddziaływanie między molekułami przedstawia się za pomocą odpowiedniego potencjału periodycznego. W teorii pasmowej odpowiednikiem poziomów energetycznych izolowanych molekuł są pasma energetyczne, opisujące energię elektronu w kryształe. Podobnie jak w przypadku poziomów pojedynczej molekuły, pasma energetyczne są obsadzone przez elektrony; w zależności od wzajemnej orientacji spinu elektronów w danym paśmie, mówimy o pasmach singletowych (S) i trypletowych (T). W wyniku wzajemnego oddziaływania molekuł w kryształe, stany singletowe i trypletowe mają energię niższą niż odpowiadające im stany w izolowanej molekuale. W kryształe molekularnym, w wyniku oddziaływania rezonansowego molekuł nierównoważnych translacyjnie w komórce elementarnej, stany singletowe i trypletowe mogą dodatkowo ulec rozszczepieniu na kilka składowych (tzw. rozszczepienie Dawydowa).

Wzajemne relacje między stanami elektronowymi (neutralnymi i jonowymi) w molekuale i kryształe molekularnym przedstawiono schematycznie na rysunku 2.7. Na schemacie tym pasma energetyczne dla poszczególnych stanów elektronowych w kryształe molekularnym zastąpiono dyskretnymi poziomami energetycznymi, gdyż pasma te są stosunkowo wąskie. Zwykle ich szerokość jest mniejsza niż 0.1 eV [2, 3].

Oddziaływania molekuł w kryształach powodują, że energia jonizacji kryształu I_C jest mniejsza od energii jonizacji izolowanej molekuly (w fazie gazowej) I_G , o wielkość [3]:

$$P_h = I_G - I_C. \quad (2.27)$$

Energia ta nosi miano energii polaryzacji dziury. Oddziaływania międzymolekularne odpowiedzialne są również za zwiększenie powinowactwa elektronowego A_C w stosunku do powinowactwa elektronowego izolowanej molekuly A_G . Przesunięcie to wynosi [3]:

$$P_e = A_C - A_G \quad (2.28)$$

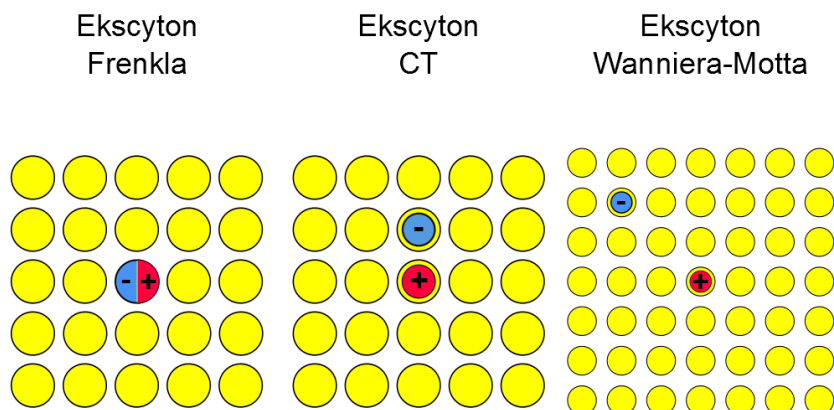
i jest nazywane energią polaryzacji elektronu.

Stany jonowe biorą udział w przewodnictwie elektrycznym oraz generacji nośników ładunku w kryształach molekularnych. Z transportem nadmiarowych elektronów związany jest poziom energetyczny E_{te} , tj. poziom, którego energia odpowiada energii nadmiarowego elektronu w kryształach molekularnych. Z przewodnictwem dziurowym związany jest natomiast poziom E_{th} , który odpowiada energii potrzebnej do wytworzenia dziury w materiale molekularnym. Poziomy E_{te} i E_{th} są rozdzielone przerwą energetyczną ΔE_G , którą musi pokonać elektron, aby w kryształach molekularnych pojawiła się para nośników ładunku, tj. elektron i dziura.

Poniżej poziomu odpowiedzialnego za transport elektronów, E_{te} , znajdują się stany ekscytonowe CT . Stany CT („charge-transfer” - przejście z przeniesieniem ładunku) ułatwiają powstawanie nośników ładunku w kryształach molekularnych, ponieważ przerwa energetyczna E_{CT} między poziomami CT a poziomem E_{th} jest mniejsza niż przerwa energetyczna ΔE_G . Ekscyton należy traktować jako parę związaną elektron-dziura (e-h), w której nośniki ładunku oddziałują ze sobą siłami kulombowskimi; w przypadku kryształu o idealnej sieci para taka może się swobodnie przemieszczać w całej jego objętości.

W literaturze rozróżnia się trzy typy ekscytonów, przy czym kryterium ich klasyfikacji stanowi rozciągłość przestrzenna funkcji falowej wzbudzenia elektronowego. Są to ekscytony Frenkla (o małej rozciągłości), Wanniera-Motta (o rozciągłości dużej) oraz ekscytony CT (o rozmiarach pośrednich) — por. rysunek 2.8.

W przypadku ekscytonów Frenkla funkcja falowa wzbudzenia elektronowego zlokalizowana jest w obrębie pojedynczej molekuly. Taki ekscyton jest silnie związany, a jego promień jest zwykle mniejszy niż stała sieciowa. Silna lokalizacja funkcji falowej jest najczęściej wynikiem oddziaływania z drganiami sieci krystalicznej (fononami). W ekscytonach Wanniera-Motta elektron i dziura są rozdzielone na odległość wielu stałych sieciowych, ale



Rysunek 2.8: Typy ekscytonów w ciele stałym [2, 7]

ze względu na dalekozasięgowy charakter sił kulombowskich nie można ich uznać za nośniki swobodne. Para e-h jest jednak słabo związana i w temperaturze pokojowej może łatwo zdysocjować na swobodne ładunki. Ekscytony CT są tworcami pośrednimi pomiędzy ekscytonami Wanniera-Motta a ekscytonami Frenkla; nośniki ładunku są w nich rozdzielone na odległość jednej lub kilku stałych sieciowych, co oznacza ich silne związanie oddziaływaniem kulombowskim.

W materiałach organicznych dominują słabe oddziaływania międzymolekularne van der Waalsa, skutkiem czego ich pasma energetyczne są wąskie. Słabe nakładanie się orbitali sąsiednich molekuł powoduje silną lokalizację stanów wzbudzonych oraz nośników ładunku w sieci krystalicznej. Oznacza to, że w materiałach tych dominują silnie związane ekscytony CT i ekscytony Frenkla.

Warto w tym miejscu zaznaczyć, że w półprzewodnikach nieorganicznych atomy są powiązane silnymi oddziaływaniami, co skutkuje nakładaniem się orbitali atomowych i powstaniem wyraźnych pasm energetycznych. Ułatwia to znacznie transport nośników ładunku. Typowe półprzewodniki nieorganiczne charakteryzują się dużą względną przenikalnością elektryczną (rzędu 10), co oznacza względnie szybki zanik z odległością oddziaływania kulombowskiego. Wymienione cechy sprawiają, iż w materiałach tych przeważają słabo związane ekscytony Wanniera-Motta. W półprzewodnikach nieorga-



nicznych przerwa energetyczna jest zazwyczaj na tyle mała, że w temperaturze pokojowej możliwa jest stosunkowo łatwa generacja swobodnych nośników ładunku bez udziału ekscytonów.

Rozdział 3

Podstawy fizyczne elektromodulacji fotoluminescencji

3.1 Wstęp

Urządzenia elektroniki organicznej, takie jak organiczne diody elektroluminescencyjne, pracują zwykle w wysokich polach elektrycznych (rzędu 10^5 - $10^6 \frac{V}{cm}$), mających znaczący wpływ na stany wzbudzenia elektronowego. Zewnętrzne pole elektryczne może wpływać zarówno na luminescencję (świecenie), jak i generację nośników ładunku (fotoprąd) w materiałach molekularnych. Zmiany luminescencji wywołane zewnętrznym polem elektrycznym nazywane są elektromodulacją luminescencji (EML). W materiałach organicznych elektromodulacja luminescencji może być skutkiem następujących procesów:

- a) zmian w procesie transferu energii wzbudzenia,
- b) oddziaływania pomiędzy ekscytonem a nośnikiem ładunku,
- c) przesunięcia poziomów elektronowych molekuł w polu elektrycznym,
- d) dysocjacji (rozpadu) ekscytonów molekularnych na swobodne nośniki ładunku.

W literaturze przedmiotu, elektryczno-polowe zmiany luminescencji w przypadku b) są zwykle nazywane ładunkową modulacją luminescencji [7], w przypadku c) — efektem Starka [12] lub elektrochromizmem [13], a w przypadku d) — elektryczno-polowym wygaszaniem lub wzmocnieniem luminescencji [7, 14–16].



3.2 Wpływ pola elektrycznego na transfer energii

Międzymolekularny, bezpromienisty transfer energii jest procesem determinującym czas życia stanów wzbudzonych. Przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego powoduje zmianę odstępów pomiędzy poziomami energetycznymi w molekułach, co skutkuje zmianą szybkości transferu energii między tymi molekułami. W efekcie dochodzi do zmiany czasu życia stanów wzbudzonych, co z kolei prowadzi do zmiany liczebności populacji stanów wzbudzonych. Skutkiem opisanego procesu jest zmiana intensywności świecenia. Istotne zmiany w procesie transferu energii obserwowane są w układach molekularnych o dużym trwałym momencie dipolowym [17].

Podstawowym parametrem opisującym powyższy efekt jest różnica energii najbliższych molekuł w polu elektrycznym:

$$\delta\mathcal{E} = \Delta\vec{m}_A \circ \vec{E}_A - \Delta\vec{m}_B \circ \vec{E}_B, \quad (3.1)$$

gdzie \vec{E}_A i \vec{E}_B oznaczają natężenie pola elektrycznego w miejscu, w którym znajduje się molekuła A i B , a \vec{m}_A i \vec{m}_B opisuje moment dipolowy molekuł w tychże punktach.

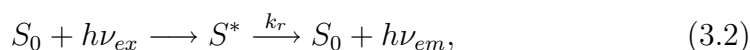
Rozważania teoretyczne w przypadku liniowego kryształu antyferroelektrycznego pokazują, że zależność funkcyjna stałej szybkości transferu energii wzbudzenia od natężenia pola elektrycznego jest różna dla różnych modeli opisujących mikroskopową naturę ruchu ekscytonów w kryształach [17]. Istotne są tutaj: sposób transferu energii wzbudzenia (koherentny lub niekoherentny) oraz dominujące mechanizmy rozpraszania ekscytonów. Na gruncie modelu koherentnego transferu energii, pole elektryczne zmniejsza prędkość grupową ekscytonów. Natomiast w przypadku transferu niekoherentnego, pole elektryczne zmniejsza prawdopodobieństwo (tj. wydłuża czas) przeniesienia energii wzbudzenia na sąsiednią molekułę.

Wspólną cechą powyższych modeli jest to, że stała szybkości transferu energii zmniejsza się znacząco w polu elektrycznym tylko wtedy, gdy różnica energii $\delta\mathcal{E}$ (3.1) jest porównywalna lub większa od energii oddziaływań rezonansowych w kryształach. Zmniejszenie się stałej szybkości transferu energii powinno z kolei spowodować wzrost czasu życia i natężenia luminescencji ekscytonowej, a spadek tych wielkości w odniesieniu do luminescencji pałkowej. Takie efekty udało się wykryć na przykład w kryształach 4, 4' – dwumetylobenzofenonu przez obserwację fosforescencji w temperaturach helowych [17].

3.3 Ładunkowa modulacja luminescencji

W przypadku układu molekularnego, w którym oprócz stanów wzbudzonych znajdują się nośniki ładunku, stany wzbudzone mogą oddziaływać z tymi nośnikami. Z uwagi na silne pułapkowanie nośników ładunku, w układach molekularnych rozważa się najczęściej oddziaływanie ekscytonów z takimi właśnie nośnikami [2, 7].

Ekscytonowe uwalnianie spułapkowanych nośników ładunku prowadzi do skrócenia czasu życia stanów wzbudzonych:



W powyższych wyrażeniach q_t oznacza spułapkowany nośnik ładunku, q_f — nośnik swobodny, a k_q jest stałą oddziaływania ekscytonu z nośnikiem. S_0 i S^* oznaczają tu odpowiednio molekułę w stanie podstawowym i wzbudzonym, zaś ν_{ex} i ν_{em} są częstotliwościami fotonów zaabsorbowanych i wyemitowanych.

Proces (3.3) jest mechanizmem zaniku stanu wzbudzonego konkurencyjnym wobec fotoluminescencji (3.2). Obserwacja zmian natężenia fotoluminescencji, wywołanych tymi procesami, wymaga jednak odpowiednio dużych koncentracji nośników ładunku elektrycznego. Z sytuacją taką mamy do czynienia, gdy jedna z elektrod wydajnie wstrzykuje nośniki do materiału. W przypadku materiałów organicznych, takimi właściwościami charakteryzują się elektrody złote i wykonane z tlenku indowo-cynowego (ITO). W układach z wymienionymi elektrodami obserwuje się zatem ładunkową modulację fotoluminescencji [18, 19]. Względną zmianę natężenia fotoluminescencji można wówczas wyrazić jako

$$\frac{\Delta I}{I} \cong -k_q \bar{n}_q \tau_0. \quad (3.4)$$

Powyższy wzór wyraża bezpośredni związek między względnymi zmianami fotoluminescencji $\Delta I/I$, a średnią koncentracją ładunku w próbce (\bar{n}_q). We wzorze tym τ_0 oznacza czas życia stanu wzbudzonego w nieobecności ładunku elektrycznego.

W pracach [20, 21] badano wpływ elektrod na elektromodulację fotoluminescencji w warstwach organicznych kompleksów europu Eu. Analiza wyników pokazała, że w przypadku układów z elektrodami aluminiowymi, słabo wstrzykującymi nośniki ładunku (Al/kompleks Eu/Al), występowanie elektromodulacji można wyjaśnić na gruncie elektryczno-polowej dysocjacji ekscytonów. Natomiast w przypadku układów z elektrodami dobrze wstrzykującymi nośniki ładunku (ITO/kompleks Eu/Au), w celu poprawnego opisu

uzyskanych danych doświadczalnych należy uwzględnić aktywowaną termicznie iniekcję nośników ładunku z elektrod.

W pracy [22] analizowano z kolei wpływ oddziaływania ekscytonów z nośnikami ładunku na czas życia i wydajność fluorescencji w warstwach benzyliденowej pochodnej indandionu (DMABI). Silne wygaszanie fluorescencji w warunkach przepływu dużego prądu dziurowego lub elektronowego zaobserwowano dla czerwonego barwnika DCJTБ umieszczonego w matrycy Alq₃, z anodą ITO [23] lub z katodą magnezową [24].

3.4 Efekt Starka

Efekt Starka polega na przesuwaniu elektronowych poziomów energetycznych na skutek oddziaływania trwałych i indukowanych dipoli molekularnych z lokalnym polem elektrycznym. Zmiany momentu dipolowego i polaryzowalności elektronowej molekuly po wzbudzeniu prowadzą do przesunięcia odpowiednich pasm emisji. Wpływ pola elektrycznego (o natężeniu E) na natężenie fotoluminescencji I , w układzie izotropowym z sandwichową konfiguracją elektrod, dla emitowanych fotonów o energii \mathcal{E} , można opisać wzorem [25]:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{1}{I} \left[\frac{1}{2} \Delta p \frac{d}{d\mathcal{E}} I + \frac{2 - \cos^2(\delta)}{10} (\Delta m)^2 \frac{d^2}{d\mathcal{E}^2} I \right] E^2, \quad (3.5)$$

w którym Δp i Δm oznaczają średnią zmianę polaryzowalności i zmianę trwałego momentu dipolowego po przejściu elektronu z emitującego stanu wzbudzonego do stanu podstawowego, a δ opisuje kąt pomiędzy dipolowym momentem przejścia a zmianą trwałego momentu dipolowego molekuly.

Przy wyprowadzaniu wzoru (3.5) zakłada się, że elektryczno—polowe zmiany liczby fotonów zaabsorbowanych w próbce wskutek przyłożenia zewnętrznego pola elektrycznego można zaniedbać. Ów warunek można spełnić wzbudzając fluorescencję światłem o takiej energii fotonów, przy której sygnał elektroabsorpcji jest niewielki lub stosując próbkę o gęstości optycznej na tyle dużej, aby padający strumień fotonów wzbudzających został w niej całkowicie zabsorbowany.

Zgodnie ze wzorem (3.5), sygnał EML jest kwadratowy względem natężenia pola elektrycznego, a widmo EML ma charakter różniczkowy. W szczególności, sygnał EML w pewnych przedziałach spektralnych jest dodatni, w innych zaś — ujemny. Można pokazać, że intensywność fluorescencji w zewnętrznym polu elektrycznym, mierzona w szerokim zakresie spektralnym widma emisji (tzw. fluorescencja globalna) będzie taka sama jak w przypadku braku pola elektrycznego. Wynika to z faktu, że wkłady powodujące

osłabienie oraz wzmocnienie intensywności fotoluminescencji wzajemnie się kompensują.

Przykładowo, różniczkowe widmo EML zostało zaobserwowane dla molekuł fenantrenu umieszczonych w matrycy bifenyłu [26] i bakteriofeofityny w matrycy polimerowej [27]. Jego analiza pozwoliła autorom wymienionych prac wyznaczyć zmianę momentu dipolowego molekuly po przejściu do stanu podstawowego. Warto ponadto wspomnieć, że w niektórych kryształach molekularnych zaobserwowano efekt Starka dla fosforescencji [28, 29].

Należy również podkreślić, że efekt Starka był intensywnie badany w przypadkach różnych molekuł aromatycznych w ciekłych rozpuszczalnikach [25]. Opis tegoż efektu jest wówczas znacznie bardziej złożony niż wynika to ze wzoru (3.5). Dzieje się tak, gdyż należy w nim uwzględnić pewne czynniki, specyficzne dla elektromodulacji fotoluminescencji molekuł w fazie ciekłej — między innymi zmianę orientacji molekuł pod wpływem silnego pola elektrycznego.

Efekt Starka może być również przyczyną nieradiacyjnego, wewnątrz-molekularnego zaniku stanu wzbudzonego. Wówczas, wywołane nim przesunięcie poziomów energetycznych może zmienić czas życia stanów wzbudzonych odpowiedzialnych za emisję. Zmiana czasu życia stanu wzbudzonego jest konsekwencją zmiany stałej szybkości przejść wewnętrznych (IC) i/lub międzysystemowych (ISC) w molekule. Proces ten został opisany między innymi w pracy [30], w której analizowano osłabienie fotoluminescencji dla tetrafenyloporfiryny (TPP), umieszczonej w matrycy poli(metakrylanu metylu) (PMMA). Zarejestrowane wygaszanie o wartości poniżej 1% zostało powiązane z przejściem wewnętrznym ze stanu S_1 do stanu podstawowego. Z kolei, w przypadku chinolinowego kompleksu aluminium (Alq_3) umieszczonego w matrycy PMMA, zaobserwowano wygaszanie fotoluminescencji na poziomie 0.8% w polu elektrycznym $8 \cdot 10^5 \frac{V}{cm}$, które zostało przypisane zmianie stałej szybkości przejścia międzysystemowego. Wygaszenie fotoluminescencji o wielkości poniżej jednego procenta, uwarunkowane elektryczno-półową modyfikacją dynamiki wewnątrz-molekularnych procesów bezpromienistych, zostało także zaobserwowane w warstwach MEH-PPV oraz innych oligomerów [31].

Wpływ efektu Starka na szybkość zaniku stanów emisyjnych był także badany teoretycznie, między innymi w pracach Hilczer i Tachiyi [32, 33]. W pracach tych autorzy, bazując na modelu Marcusa transferu elektronu [34], analizowali dane doświadczalne uzyskane przez Ohtę i współpracowników [35, 36] dla mieszaniny etylokarbazolu (ECZ) i tereftalanu dimetylu (DMTP), umieszczonej w warstwie polimeru PMMA. Stworzony przez Hilczer i Tachiyę model pozwolił wyjaśnić, dlaczego pole elektryczne może powodować, w zależności od długości łańcucha polimeru — oprócz wygaszania fluorescencji,

również jej wzmocnienie.

W przypadku układów donor elektronu-akceptor elektronu, efekt Starka może powodować zmianę prawdopodobieństwa przejścia elektronu z donora na akceptor. Wpływ efektu Starka na tego rodzaju przejście był analizowany w pracy [37] w przypadku molekuł piren – $(\text{CH}_2)_m$ – dimetyloanilina (Py – m – DMA) umieszczonych w matrycy PMMA. Zaobserwowano, że dla małych koncentracji Py – m – DMA fluorescencja monomerowa była wygaszana, natomiast emisja ekscypleksowa była nieznacznie wzmocniana w zewnętrznym polu elektrycznym. W pracy tej elektrycznopolowe wygaszanie emisji monomerowej przypisano wzrostowi prawdopodobieństwa przejścia elektronu z donora (DMA) na akceptor (Py), na skutek zwiększonego nakrywania się odpowiednich orbitali lub/i zmiany ich energii. Z kolei wzmocnienie emisji ekscypleksowej związane jest tu ze zwiększeniem wydajności procesu powstawania ekscypleksu. Obserwowane efekty były na poziomie kilku dziesiątych procenta w zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu $5 * 10^5 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$.

3.5 Wpływ dysocjacji ekscytonów na sygnał elektromodulowanej fotoluminescencji

Na skutek oddziaływania stanów wzbudzonych z sąsiednimi molekułami może dojść do rozpadu stanu wzbudzonego na związaną oddziaływaniem kulombowskim parę elektron-dziura. Związane pary e-h mogą następnie ulec rozdzieleniu (dysocjacji) na swobodne nośniki ładunku. Dysocjacja par e-h na swobodne nośniki ładunku powoduje zmniejszenie liczebności populacji stanów wzbudzonych odpowiedzialnych za świecenie, a więc spadek wydajności emisji światła. Wydajność rozdziału par e-h na swobodne nośniki ładunku jest silnie zależna od zewnętrznego pola elektrycznego, co prowadzi do elektromodulacji fotoluminescencji.

W niniejszej rozprawie pokazano, iż uwzględnienie dyfuzyjnego rozdziału nośników ładunku umożliwia poprawny opis wyników pomiarów EML w szeregu materiałów molekularnych, w których emisja światła zachodzi z udziałem różnych stanów wzbudzenia elektronowego. Do analizy danych doświadczalnych wykorzystano modele dyfuzyjnego rozdziału nośników ładunku, omówione w podrozdziale 4.3.

Rozdział 4

Fotogeneracja nośników ładunku

4.1 Wstęp

Generacja nośników ładunku jest jedną z kluczowych kwestii elektroniki molekularnej; gruntowne zrozumienie jej mechanizmów stanowi warunek budowy tanich i wydajnych urządzeń elektronicznych. W układach molekularnych procesy generacji ładunku, niezależnie od ich fizycznego przebiegu, można podzielić na dwie grupy: zewnętrzne (powierzchniowe) oraz wewnętrzne (objętościowe).

W przypadku procesów zewnętrznych, nośniki ładunku nie są bezpośrednio wytwarzane w materiale molekularnym, lecz zostają doń wstrzyknięte z elektrody poprzez powstałe na styku z elektrodą złącze. Zależnie od sposobu iniekcji nośników, w materiale molekularnym mogą wówczas płynąć prądy jednego lub dwóch znaków. W literaturze przedmiotu istnieje wiele modeli iniekcji nośników ładunku, różniących się sposobem pokonywania przez nie bariery potencjału na złączu elektroda-materiał molekularny.

O procesach wewnętrznych mówimy wtedy, gdy proces generacji nośników zachodzi w całej objętości próbki, a w ich rezultacie powstają pary nośników ładunku, tj. elektronów i dziur. Skutkuje to jednoczesnym przepływem przez próbkę prądów dwóch znaków: elektronowego i dziurowego. W procesach objętościowych pary elektron-dziura mogą powstawać na skutek oddziaływania światła na materiał molekularny (fotogeneracja) lub bez takiego oddziaływania (generacja termiczna).

Do kategorii mechanizmów objętościowych można zaliczyć również uwalnianie spułapkowanych nośników ładunku. Uwalnianie to może być m.in. skutkiem przyłożenia zewnętrznego pola elektrycznego lub oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego na ośrodek molekularny. Należy jednak zaznaczyć, że uwalnianie nośników ładunku z pułapek nie jest równo-



znaczne z ich wytwarzaniem; nośniki przed spułapkowaniem musiały bowiem zostać wstrzyknięte lub powstać w wyniku innych procesów objętościowych. Proces uwalniania spułapkowanych nośników ładunku ma szczególne znaczenie w przypadku urządzeń pracujących przy wysokich częstotliwościach, ponieważ może on znacząco wpływać na przepływ prądu elektrycznego.

4.2 Fotogeneracja nośników ładunku i rekombinacja bliźniacza

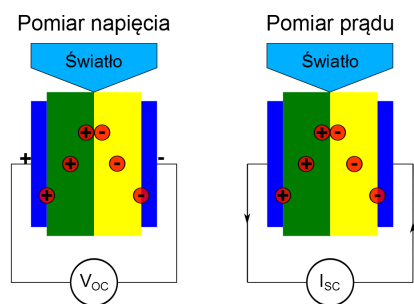
Objętościowe procesy generacji nośników ładunku odgrywają zasadniczą rolę w funkcjonowaniu ogniw fotowoltaicznych oraz różnego rodzaju detektorów światła. Zrozumienie i poprawny opis tychże mechanizmów jest kluczowe dla osiągnięcia maksymalnej wydajności konstruowanych urządzeń.

Jak zaznaczono we wstępie, do procesów objętościowych zalicza się:

- generację termiczną oraz
- fotogenerację nośników ładunku.

W procesie generacji termicznej elektrony w pasmie walencyjnym materiału mogą, na skutek wzajemnego oddziaływania molekuł z fononami, uzyskać energię wystarczającą do przedostania się do pasma przewodnictwa. Generacja termiczna w układach molekularnych przebiega podobnie jak w typowych półprzewodnikach nieorganicznych [38]. Ze względu na szeroką przerwę energetyczną, proces ten w układach molekularnych jest jednak mało wydajny.

Zjawisko fotogeneracji jest procesem fizycznym polegającym na powstawaniu w układzie molekularnym swobodnych nośników ładunku w wyniku



Rysunek 4.1: Detekcja zjawiska fotowoltaicznego poprzez pomiar napięcia fotowoltaicznego oraz fotoprądu

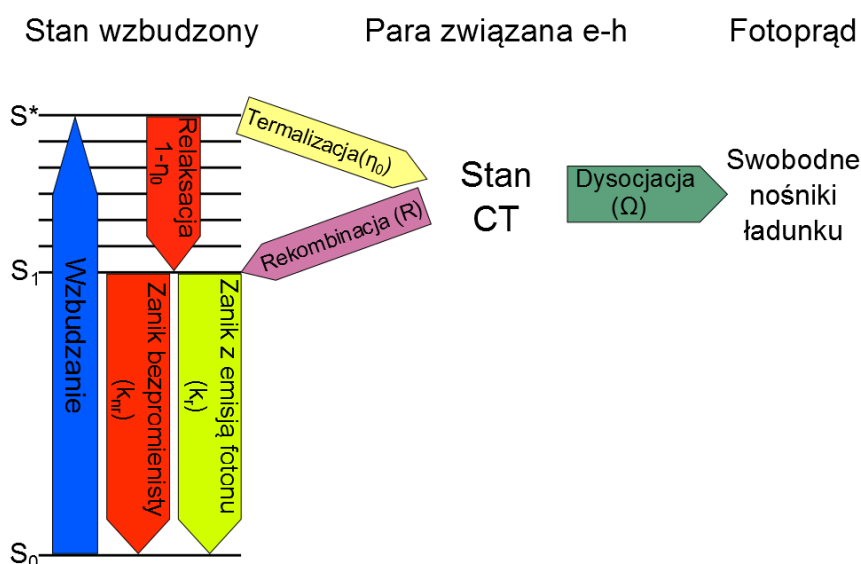
oddziaływania materiału z promieniowaniem elektromagnetycznym. Powstające w wyniku tego procesu nośniki ładunku można zaobserwować na oświetlonej próbce, jako różnicę potencjału lub jako przepływ prądu elektrycznego, co zostało przedstawione na rysunku 4.1.

Powstawanie swobodnych nośników ładunku w procesie fotogeneracji wewnętrznej może być wynikiem:

- przejścia pasmo-pasmo lub
- procesów ekscytonowych.

W przypadku przejść pasmo-pasmo zakłada się, że na skutek oddziaływania światła elektron z pasma walencyjnego przechodzi do pasma przewodnictwa — pod warunkiem, że energia fotonu jest co najmniej równa szerokości przerwy pomiędzy tymi pasmami. Proces ten, o niewielkim prawdopodobieństwie zajścia, jest w przypadku typowych materiałów molekularnych mało wydajny — na skutek słabego nakładania się odpowiednich funkcji falowych stanów jonowych.

Zwykle w układach molekularnych zakłada się, że fotogeneracja nośników ładunku zachodzi w wyniku dwuetapowych procesów ekscytonowych.



Rysunek 4.2: Schemat procesu generacji nośników ładunku w materiale molekularnym, z udziałem stanu pary bliźniaczej (na podstawie [39])

Ilustruje ją schemat przedstawiony na rysunku 4.2. W pierwszym etapie fotogeneracji powstają pary związane e-h (pary bliźniacze), które następnie dysocjują na swobodne nośniki ładunku. Zgodnie z zamieszczonym schematem, na skutek absorpcji fotonu o energii $\frac{hc}{\lambda}$, układ molekularny znajdujący się w stanie podstawowym S_0 , przechodzi do stanu wzbudzonego S^* (tzw. „gorący” ekscyton Frenkla). Następnie stan wzbudzony S^* może, z prawdopodobieństwem $1 - \eta_0$, w wyniku konwersji wewnętrznej i relaksacji wibracyjnej, przejść do stanu emisyjnego S_1 lub w wyniku autojonizacji — z prawdopodobieństwem η_0 rozpaść się tworząc parę bliźniaczą e-h (proces termalizacji). Przypomnijmy, że w stanie pary związanej, zwanym też stanem CT, nośniki ładunku są rozdzielone na odległość kilku stałych sieciowych, ale są ze sobą nadal związane siłami kulombowskimi.

Stan pary związanej e-h może, z prawdopodobieństwem $1 - \Omega$, odtworzyć stan emisyjny S_1 lub na skutek aktywacji termicznej z prawdopodobieństwem Ω — zdysocjować na parę swobodnych nośników ładunku. Obecność powstałych w ten sposób nośników rejestruje się w postaci fotoprądu płynącego w próbce. Układ molekularny we wzbudzonym stanie emisyjnym S_1 może powrócić do stanu podstawowego S_0 na dwa sposoby: w procesie promienistym, to jest z emisją fotonu, lub bezpromieniście — na skutek transferu energii do sąsiednich molekuł. Wyemitowane fotony można zaobserwować przez pomiar fotoluminescencji materiału.

Należy tutaj wspomnieć, iż generacja stanów S^* może również przebiegać w procesie wielofotonowym, tj. na skutek oddziaływania wielu fotonów o energii niewystarczającej do bezpośredniego przeniesienia elektronu do stanu wzbudzonego. W takim przypadku fotony zwykle najpierw wzbudzają molekuły materiału molekularnego do niższych stanów molekularnych, a następnie, wskutek międzymolekularnego transferu energii — elektrony mogą uzyskać energię wystarczającą do przejścia do stanów wzbudzonych S^* . Opisany proces powstawania stanów S^* jest jednak mało wydajny i nabiera znaczenia dopiero przy oświetlaniu próbki silnym strumieniem fotonów.

Na wydajność reakcji swobodnych nośników ładunku ma wpływ zarówno proces powstawania par związanych e-h ze stanu S^* , jak i proces ich dysocjacji.

Mechanizm rozpadu stanu wzbudzonego S^* na parę związaną nośników ładunku jest stosunkowo złożony [2, 3, 8, 11]. Jego przebieg zależy od struktury energetycznej materiału molekularnego oraz od energii fotonu wzbudzającego molekułę. Za rozpad stanu wzbudzonego S^* na parę związaną nośników ładunku odpowiedzialny jest proces autojonizacji, w którym stan wzbudzony oddziałuje z kontinuum stanów jonowych w kryształ molekularnym. W jego wyniku stan wzbudzony rozpada się na parę związaną elektron-dziura o nadmiarowej energii, która jest następnie tracona w nieelastycznym rozpra-

szaniu na sieci krystalicznej. Mechanizm utraty nadmiarowej energii pary e-h nazywany jest termalizacją. Bardziej szczegółową analizę termalizacji przeprowadzono dla kryształu antracenu w pracy [8]. Cytowane badania obejmowały analizę procesu autojonizacji w funkcji energii fotonu wzbudzającego i temperatury. W niektórych fotoprzewodnikach, takich jak pochodne ftalocyjaniny, wydajność fotogeneracji nośników ładunku nie zależy od energii fotonu światła wzbudzającego, co oznacza, że dysocjacja zachodzi nie ze stanu „gorącego” S^* , lecz ze stanu zrelaksowanego S_1 . W takim przypadku proces powstawania pierwotnej pary bliźniaczej może zależeć od pola elektrycznego i opisuje się go jako tunelowanie lub termicznie aktywowany przeskok przez barierę potencjału, modyfikowaną zewnętrznym polem elektrycznym [39].

Stany CT, w obszarze spektralnym niskoenergetycznej absorpcji zdominowanej występowaniem ekscytonów Frenkla, mogą być również generowane bezpośrednio ze stanu podstawowego S_0 . W takiej sytuacji intensywność przejść elektronowych (siła oscylatora) CT jest uwarunkowana kwantowo-mechanicznym mieszaniami stanów CT z ekscytonami Frenkla [40, 41].

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że zewnętrzne pole elektryczne wpływa w zasadzie na wszystkie procesy przedstawione na rysunku 4.2, jednak w przypadku dobrych fotoprzewodników organicznych wpływ pola elektrycznego na dysocjację par e-h jest zazwyczaj dominujący. Najważniejsze modele dysocjacji par nośników ładunku zostaną przedstawione w następnym podrozdziale.

4.3 Modele dysocjacji par związanych elektron-dziura

Dysocjacja par związanych e-h wpływa najbardziej na objętościową generację swobodnych nośników ładunku; wskazane jest więc poświęcenie temu procesowi szczególnej uwagi.

Przebieg rozdziału par związanych e-h zdeterminowany jest mechanizmem ruchu nośników w układach molekularnych, zatem opis separacji może zależeć od wielu czynników: struktury i szerokości poziomów energetycznych w układzie molekularnym, jego temperatury, przyłożonego pola elektrycznego oraz kierunku ruchu elektronów i dziur [1–3]. W celu scharakteryzowania procesu dysocjacji stosuje się:

- model pasmowy lub
- model hoppingowy.

Ruch pasmowy nośników ma miejsce w przypadku, gdy można im przyporządkować fale de Broglie'a o dobrze określonym wektorze falowym \vec{k} . Zastosowanie tegoż modelu wymaga obecności względnie szerokich pasm energetycznych oraz względnie słabego rozpraszania nośników na skutek ich oddziaływania z siecią krystaliczną (rozpraszanie fononowe). Mechanizm powstawania pasm oraz ruch nośników ładunku w tych pasmach został szczegółowo opisany w wielu podręcznikach fizyki ciała stałego [38].

Wykorzystanie pasmowego mechanizmu ruchu nośników pozwala traktować pasma energetyczne jako pewne continuum, w którym zachodzi proces dysocjacji. Dzięki temu, do opisu procesu separacji par związanych e-h mogą być zastosowane modeli dyfuzji nośników ładunku w ośrodkach ciągłych. Względna prostota w połączeniu z możliwością uzyskania wyników analitycznych czyni z tychże modeli użyteczne narzędzie analizy danych eksperymentalnych.

Zastosowanie pasmowego modelu ruchu nośników ładunku w materiałach molekularnych jest jednak ograniczone. W tego rodzaju ośrodkach mamy bowiem do czynienia z odseparowanymi od siebie stanami molekularnymi lub wąskimi pasmami energetycznymi, a więc silną lokalizacją nośników w obrębie jednej cząsteczki (promień lokalizacji jest wówczas mniejszy bądź porównywalny z rozmiarami pojedynczej molekuly). Znaczna lokalizacja jest także skutkiem niejednorodności sieci krystalicznej oraz drgań samych molekuł. W rezultacie przyjmuje się, że w materiałach molekularnych, w temperaturze pokojowej, ruch nośników ładunku zachodzi poprzez ich przeskoki (hopping) pomiędzy stanami zlokalizowanymi na sąsiednich cząsteczkach [11, 42, 43].

Wykorzystanie hoppingowego mechanizmu ruchu nośników ładunku do opisu dysocjacji wymaga zastosowania stochastycznych modeli dyfuzji. W modelach takich rozważa się prawdopodobieństwo przeskoku pomiędzy molekułami w pewnym, dyskretnym ich układzie, co wymaga obliczeń numerycznych bazujących na symulacjach Monte Carlo. Oznacza to jednak brak możliwości (poza paroma trywialnymi przypadkami) uzyskania analitycznego opisu prawdopodobieństwa dysocjacji. Z tego powodu modele te są stosunkowo rzadko wykorzystywane do analizy danych eksperymentalnych.

Zaletą stochastycznych modeli dyfuzji jest możliwość uwzględnienia wpływu na proces dysocjacji różnych właściwości ośrodka, takich jak nieporządek czy anizotropia materiału; w tym celu należy jedynie odpowiednio zmodyfikować wyrażenie opisujące prawdopodobieństwo przeskoku nośnika.

W dalszej części rozdziału zostaną przedstawione i omówione najważniejsze modele dysocjacji par e-h zarówno w ujęciu ośrodka ciągłego, jak i ośrodka dyskretnego.

W prezentowanych w niniejszej rozprawie modelach nie rozpatruje się pierwszego etapu fotogeneracji, w którym zachodzi rozpad „gorących” eks-



cytonów Frenkla na pary związane e-h. Zakłada się ponadto, że pary te powstają z pewnym, z góry ustalonym prawdopodobieństwem η_0 oraz rozważa się dysocjację pojedynczej pary e-h przyjmując, że powstałe w ten sposób nośniki ładunku mogą zrekombinować jedynie same ze sobą. Oznacza to, że możliwa jest jedynie tzw. rekombinacja bliźniacza, czyli rekombinacja nośników powstałych w tym samym akcie kreacji. W ten sposób pomija się jednak możliwość rekombinacji nośników, powstałych w dwóch różnych aktach — to jest zajścia rekombinacji bimolekularnej (objętościowej). Założenie to można wyrazić przy pomocy zależności:

$$\mathfrak{R} + \mathfrak{P} = 1, \quad (4.1)$$

w której \mathfrak{R} jest prawdopodobieństwem rekombinacji pary e-h, a \mathfrak{P} — prawdopodobieństwem dysocjacji tejsze na swobodne nośniki ładunku.

Wyszczególnione założenia ograniczają możliwość stosowania powyższych modeli do przypadków, w których kreacja par e-h nie jest zbyt intensywna i możliwe jest pominięcie rekombinacji objętościowej.

4.3.1 Model Poole’a-Frenkla

Model Poole’a-Frenkla (PF) dysocjacji par e-h bazuje na spostrzeżeniu, że w zewnętrznym polu elektrycznym wzrasta wydajność termogeneracji nośników ładunku [44]. Wzrost ten można przypisać zjawisku obniżenia bariery potencjału, którą nośnik ładunku musi pokonać, aby uwolnić się od wpływu pola sił kulombowskich.

Proces obniżenia bariery potencjału w przypadku jednowymiarowym został przedstawiony schematycznie na rysunku 4.3. Linią przerywaną przedstawiono tu kulombowską barierę potencjału dla nośnika ładunku oddziałującego z nośnikiem przeciwnego znaku, natomiast linią ciągłą — barierę potencjału powstającą po uwzględnieniu oddziaływania tegoż nośnika z zewnętrznym polem elektrycznym. W przypadku jednowymiarowym, energię potencjalną nośnika można wyrazić wzorem:

$$U(r, E) = - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{r} + eEr \right), \quad (4.2)$$

gdzie e oznacza ładunek elementarny, ϵ_0 — przenikalność elektryczną próżni, ϵ_r — względną przenikalność elektryczną, E — natężenie zewnętrznego pola elektrycznego.

W omawianym modelu zakłada się, że wydajność termogeneracji ($\Phi(E)$) zależy od wysokości bariery potencjału $H(E)$:

$$\Phi(E) = \exp\left(\frac{-H(E)}{k_B T}\right). \quad (4.3)$$



Jak wynika z rysunku 4.3, uwieczony nośnik ładunku, w obecności zewnętrznego pola elektrycznego musi pokonać barierę potencjału niższą niż w przypadku braku tegoż pola. Maksimum bariery potencjału znajduje się w odległości (liczonej od centrum rekombinacji):

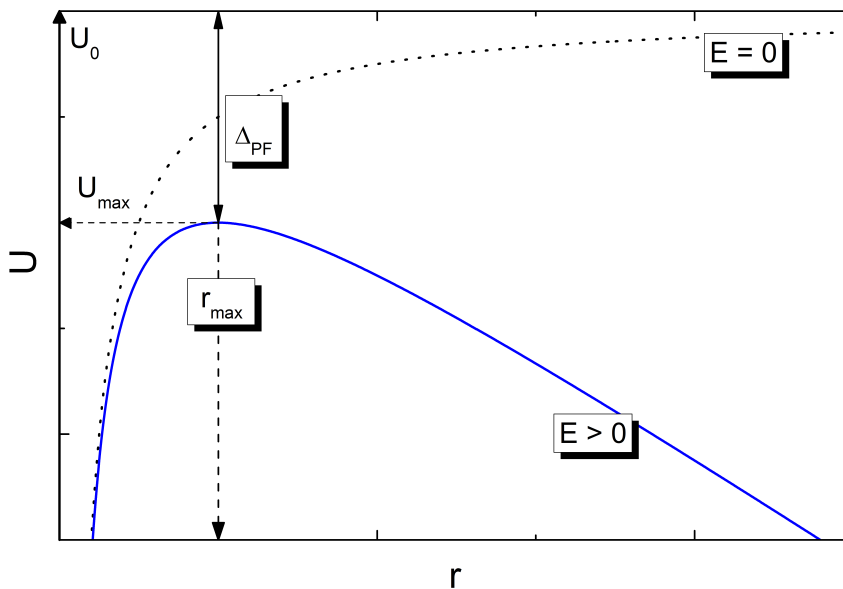
$$r_{max} = \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{E}}. \quad (4.4)$$

W punkcie tym (r_{max}) obniżenie bariery potencjału wynosi:

$$H(E=0) - H(E) = U_0 - U_{max} = \Delta_{PF} = \beta_{PF}\sqrt{E}, \quad (4.5)$$

gdzie $\beta_{PF} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon_0\epsilon_r}}$. Zatem, w obecności zewnętrznego pola elektrycznego, obniżenie się bariery potencjału spowoduje wzrost wydajności termogeneracji nośników, w stosunku do wydajności w nieobecności tego pola. Wzrost owej wydajności można wyrazić stosunkiem:

$$\frac{\Phi(E)}{\Phi(E=0)} = \frac{\exp\left(\frac{-U_0 + \Delta_{PF}}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{-U_0}{k_B T}\right)} = \exp\left(\frac{\beta_{PF}\sqrt{E}}{k_B T}\right). \quad (4.6)$$



Rysunek 4.3: Schemat obniżenia bariery potencjału w modelu Poole'a-Frenkla

Omówiony powyżej model Poole'a-Frenkla opisuje bezpośrednio proces termojonizacji gazów w obecności zewnętrznego pola elektrycznego. Model ten, z pewnymi modyfikacjami, został użyty przez Tabaka i Wartera [45] do opisu wzrostu wydajności fotogeneracji nośników ładunku w amorficznym selenie.

Tabak i Warter w pracy [45] założyli, że podczas ciągłego oświetlania ośrodka, w warunkach stacjonarnych, suma liczb aktów rekombinacji i dysocjacji w jednostce czasu jest równa szybkości fotogeneracji nośników ładunku. Założenie to można zapisać w następującej postaci:

$$\frac{dN}{dt} = G - \frac{N}{\tau_{sep}} - \frac{N}{\tau_{rec}} = 0, \quad (4.7)$$

w której G jest szybkością generacji nośników, proporcjonalną do strumienia fotonów, N — liczbą wszystkich wygenerowanych par nośników, a $\frac{1}{\tau_{sep}}$ opisuje szybkość separacji nośników, zaś $\frac{1}{\tau_{rec}}$ — szybkość ich rekombinacji.

Wydajność fotogeneracji nośników ładunku można wyrazić stosunkiem liczby aktów separacji nośników ładunku do liczby wszystkich aktów generacji:

$$\Omega = \frac{N}{G} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_{sep}}{\tau_{rec}}}. \quad (4.8)$$

W cytowanej pracy Tabak i Warter założyli ponadto, że separację nośników można traktować jak termicznie aktywowany proces jonizacji, dla którego bariera potencjału została obniżona wskutek obecności zewnętrznego pola elektrycznego. W przypadku bariery kulombowskiej, powyższe założenie pozwala sformułować zależność stałej szybkości separacji nośników ładunku od zewnętrznego pola elektrycznego:

$$\frac{1}{\tau_{sep}} = \nu_0 \exp\left(\frac{-U_0 + \Delta_{PF}}{k_B T}\right) = \nu_0 \exp\left(\frac{-U_0 + \beta_{PF} \sqrt{E}}{k_B T}\right), \quad (4.9)$$

w której ν_0 jest fononowym czynnikiem zderzeniowym, oznaczającym częstotliwość „prób” pokonania bariery potencjału. Wzór opisujący wydajność dysocjacji par e-h w modelu Poole'a-Frenkla przyjmuje więc końcową postać:

$$\Omega = \frac{1}{1 + \frac{1}{\nu_0 \tau_{rec}} \exp\left(\frac{U_0 - \beta_{PF} \sqrt{E}}{k_B T}\right)}. \quad (4.10)$$

Przedstawiony powyżej model bazuje na jednowymiarowym ujęciu obniżenia się bariery potencjału i nie uwzględnia trójwymiarowego charakteru tego zjawiska. Trzeba jednak pamiętać, że przybliżenie takie jest słuszne jedynie w przypadku silnego pola elektrycznego, gdy dominuje obniżenie się

bariery potencjału w kierunku tegoż pola. Dlatego jednowymiarowy model Poole'a-Frenkla powinien dobrze opisywać wzrost wydajności dysocjacji par e-h w silnych polach elektrycznych. Istnieją modyfikacje tego modelu, w których próbuje się uwzględnić trójwymiarową naturę tego zjawiska, co ma kluczowe znaczenie w przypadku słabych pól elektrycznych [46].

Wadą modelu Poole'a-Frenkla jest utożsamianie dysocjacji z pojedynczym przeskokiem nośnika przez barierę potencjału. W organicznych układach molekularnych, w których bariera potencjału obejmuje wiele stałych sieciowych, a nośniki ładunku są zlokalizowane na pojedynczych molekułach, założenie takie jest jednak trudne do zaakceptowania. Tak więc uważa się, iż model ów nie może poprawnie opisywać procesu dysocjacji par e-h w układach molekularnych. Wydaje się, że pełniejszy obraz procesu dysocjacji w organicznych układach molekularnych powinien dać model, w którym uwzględnia się dyfuzyjny charakter transportu nośników ładunku oraz wieloetapowe pokonywanie rozciągłej przestrzennie bariery potencjału.

4.3.2 Model Onsagera

Podstawowym modelem uwzględniającym dyfuzyjny charakter rozdziału par e-h jest model Onsagera [47]. Model ten pozwala obliczyć prawdopodobieństwo dysocjacji pojedynczej pary nośników oddziałujących ze sobą siłami kulombowskimi oraz z zewnętrznym polem elektrycznym. W tym celu rozpatruje się równanie Smoluchowskiego, opisujące dyfuzyjne ruchy Browna par e-h (par cząstek Browna) w izotropowym ośrodku ciągłym:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \circ \vec{j}(\vec{r}, t) = 0. \quad (4.11)$$

W powyższym równaniu

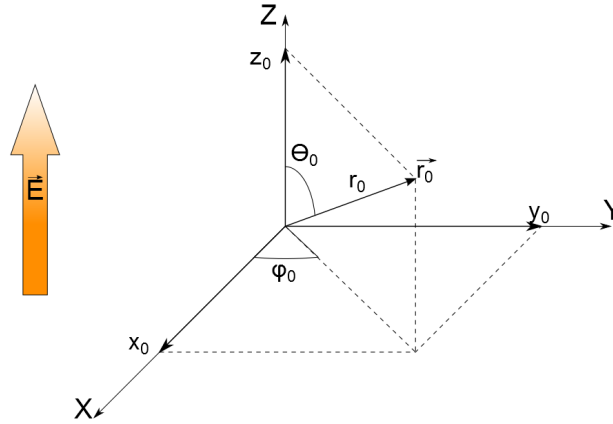
$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -De^{-W(\vec{r}, t)} \nabla [e^{W(\vec{r}, t)} \rho(\vec{r}, t)] \quad (4.12)$$

jest gęstością strumienia cząstek, natomiast $\rho(\vec{r}, t)$ — funkcją opisującą gęstość ich rozkładu. Parametr $D = D_1 + D_2$ opisuje sumaryczny współczynnik dyfuzji cząstki 1 względem cząstki 2 w ośrodku, zaś $W(\vec{r}, t)$ jest funkcją reprezentującą energię potencjalną wzajemnego oddziaływania cząstek tworzących parę oraz ich oddziaływanie z zewnętrznym polem elektrycznym. W sferycznym układzie współrzędnych funkcja ta przyjmuje następującą postać:

$$W(\vec{r}, t) = - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \frac{1}{r} + \frac{eE}{k_B T} r \cos(\theta) \right) = - \left(\frac{r_c}{r} + F \frac{r}{r_c} \xi \right), \quad (4.13)$$

gdzie

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (4.14)$$



Rysunek 4.4: Schemat układu współrzędnych używanego w modelu Onsagera

jest tzw. promieniem kulombowskim (promieniem Onsagera), tj. odległością między nośnikami tworzącymi parę, przy której ich energia potencjalna równa się energii termicznej wynoszącej $k_B T$. Wielkość F zdefiniowana jako

$$F = \frac{eEr_c}{k_B T}, \quad (4.15)$$

jest bezwymiarowym parametrem opisującym natężenie zewnętrznego pola elektrycznego E . W rozważaniach zakłada się, że zewnętrzne pole elektryczne jest skierowane w kierunku osi „Z” (por. rysunek 4.4) oraz że $\xi = \cos(\theta)$.

Onsager w pracy [47] rozpatruje równanie (4.11) w przypadku stacjonarnym, to jest zakładając, że $\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) = 0$. Onsager zakłada również, że źródło nośników ładunku znajduje się w punkcie \vec{r}_0 , co odpowiada parze e-h rozdzielonej w procesie termalizacji na odległość r_0 i ustawionej pod kątem θ_0 do kierunku pola elektrycznego \vec{E} . Dla tak zdefiniowanego zagadnienia, równanie (4.11) przyjmuje postać

$$\vec{\nabla} \circ \vec{j}(\vec{r}) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0). \quad (4.16)$$

W modelu Onsagera zakłada się ponadto, że w początku układu współrzędnych nośniki rekombinują z nieskończoną szybkością (szybkość rekombinacji końcowej jest nieskończenie duża), a produktami dysocjacji są te nośniki, które oddalają się od siebie na nieskończoną odległość. Powyższe założenia reprezentują następujące warunki brzegowe:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \rho(\vec{r}) \neq \infty, \quad (4.17)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(\vec{r}) = 0. \quad (4.18)$$

Warunki te odpowiadają upustowi nośników o nieskończonym wydatku, znajdującym się odpowiednio w początku układu współrzędnych i w nieskończoności.

W omawianym modelu, prawdopodobieństwo rekombinacji pojedynczej pary nośników wyznacza się całkując strumień nośników, docierających do początku układu współrzędnych:

$$\mathfrak{R} = - \lim_{r \rightarrow 0} 2\pi r^2 \int_{-1}^1 j_r(\vec{r}) d\xi. \quad (4.19)$$

Dzięki rozpatrywaniu tylko jednej pary e-h, możliwe jest powiązanie prawdopodobieństwa ich rekombinacji \mathfrak{R} z prawdopodobieństwem dysocjacji \mathfrak{P} (por. wzór (4.1)).

Onsager w pracy [47] wykazał, że do wyznaczenia prawdopodobieństwa rekombinacji (4.19) nie jest konieczna znajomość funkcji $\rho(\vec{r})$ rozkładu gęstości cząstek. Zamiast tego można przejść z równania (4.16), którego rozwiązaniem jest funkcja $\rho(\vec{r})$, do równania:

$$\vec{\nabla} \circ [\exp(-W(\vec{r})) \nabla \mathfrak{R}(r, \theta)] = 0, \quad (4.20)$$

opisującego bezpośrednio prawdopodobieństwo $\mathfrak{R}(r, \theta)$ rekombinacji. Funkcja $\mathfrak{R}(r, \theta)$ określa prawdopodobieństwo rekombinacji nośnika, powstałego w odległości r od centrum rekombinacji i zorientowanego pod kątem θ do kierunku pola elektrycznego. W wyniku przekształcenia równania (4.16) do postaci (4.20), warunki brzegowe (4.17) i (4.18) przyjmują następującą formę:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \mathfrak{R}(\vec{r}) = 1, \quad (4.21)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \mathfrak{R}(\vec{r}) = 0. \quad (4.22)$$

Rozwiązanie równania (4.20) z nowymi warunkami brzegowymi ma postać:

$$\mathfrak{R}(r, \xi) = \exp(-A) \exp(-B) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{A^m B^{m+n}}{m! (m+n)!}, \quad (4.23)$$

gdzie:

$$A = \frac{r_c}{r}, \quad (4.24)$$

$$B = \frac{Fr}{r_c} (1 + \xi). \quad (4.25)$$

W powyższych wzorach r jest początkową odległością, na jaką zostały rozdzielone nośniki ładunku, a $\xi = \cos(\theta)$ określa początkową orientację pary e-h

względem pola elektrycznego. Prawdopodobieństwo dysocjacji $\mathfrak{P}(r, \xi)$, powiązane wzorem (4.1) z prawdopodobieństwem rekombinacji $\mathfrak{R}(r, \xi)$, można wyrazić jako

$$\mathfrak{P}(r, \xi) = 1 - \exp(-A) \exp(-B) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{A^m}{m!} \frac{B^{m+n}}{(m+n)!}. \quad (4.26)$$

W celu wyznaczenia całkowitego prawdopodobieństwa dysocjacji Ω par związanych e-h, należy uśrednić prawdopodobieństwo dysocjacji pojedynczej pary po rozkładzie par pierwotnych:

$$\Omega = \int_0^{\infty} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} r^2 g(\vec{r}) \mathfrak{P}(r, \xi) dr d\xi d\phi, \quad (4.27)$$

gdzie $g(\vec{r})$ jest funkcją opisującą rozkład par pierwotnych, unormowany do jedynki.

Jeżeli rozkład par pierwotnych $g(\vec{r})$ we wzorze (4.27) dany jest funkcją delta Diraca $\delta(r - r_0)$, co odpowiada izotropowemu wytwarzaniu tychże par o promieniu r_0 , całkę w wyrażeniu (4.27) można obliczyć analitycznie. Otrzymuje się wówczas następujący wzór na całkowite prawdopodobieństwo dysocjacji [48]:

$$\Omega(r) = 1 - \frac{r_c}{2Fr} \sum_{j=0}^{\infty} W_j\left(\frac{r_c}{r}\right) W_j\left(\frac{2Fr}{r_c}\right). \quad (4.28)$$

We wzorze tym $W_j(x)$ są niepełnymi funkcjami gamma rzędu j , a ich wartości można wyznaczyć stosując poniższy związek rekurencyjny [49]:

$$W_{j+1}(x) = W_j(x) - \frac{x^j \exp(-x)}{j!}, \quad (4.29)$$

$$W_0(x) = 1 - \exp(-x). \quad (4.30)$$

W przypadku słabych pól elektrycznych, prawdopodobieństwo dysocjacji, dane wzorem (4.28), wynosi w przybliżeniu:

$$\Omega(r) = \exp\left(\frac{-r_c}{r}\right) (1 + F). \quad (4.31)$$

Znając wzór (4.28), można obliczyć wydajność fotogeneracji dla innych rozkładów izotropowych $g(r)$. W tym celu należy przeprowadzić uśrednianie po odległości r :

$$\Omega = \int_0^{\infty} r^2 g(r) \Omega(r) dr, \quad (4.32)$$

jak zostało to pokazane w pracach [50, 51].

Warto tutaj wspomnieć, że Onsager w pracy z roku 1934 [52] podał wyrażenie na stosunek wartości stałej szybkości dysocjacji w obecności pola elektrycznego do jej wartości w nieobecności pola, w przypadku rekombinacji objętościowej nośników ładunku. W modelu tym przyjmuje się, że nośniki ładunku, początkowo znajdujące się nieskończenie daleko od siebie, rekombinują ze sobą, jeśli znajdują się w początku układu współrzędnych. Funkcja opisująca wspomniany stosunek ma postać:

$$\frac{k_d(F)}{k_d(F=0)} = \frac{I_1(2\sqrt{2F})}{\sqrt{2F}} \equiv f_{34}(F), \quad (4.33)$$

w której $I_1(2\sqrt{2F})$ jest zmodyfikowaną funkcją Bessela pierwszego rodzaju, a F — bezwymiarowym parametrem charakteryzującym pole elektryczne (4.15).

Formułę (4.33) można traktować jednak jako wyrażenie graniczne, opisujące stosunek prawdopodobieństwa dysocjacji nośników ładunku w przypadku rekombinacji bliźniaczej przy założeniu, że początkowo para e-h znajduje się nieskończenie blisko siebie, a następnie jeden z nośników oddala się na nieskończoną odległość. Wynika to wprost z symetrii zagadnienia opisywanego przez model Onsagera z roku 1934.

Warto tutaj nadmienić, iż na gruncie teorii Onsagera opisano również proces dyfuzyjnego rozdziału par w anizotropowych układach molekularnych, takich jak kryształ antracenu [53, 54]. W tym celu rozwiązano numerycznie równanie (4.11), uwzględniając tensorowy charakter współczynnika dyfuzji D i stałej dielektrycznej ϵ_r .

4.3.3 Model Brauna

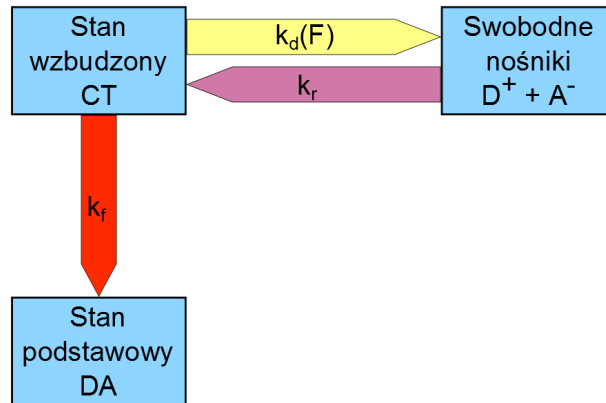
Zupełnie inne podejście do problemu wydajności generacji nośników ładunku zaproponował Braun w roku 1983. Model przedstawiony w pracy [55] opiera się na założeniu, iż nośniki ładunku powstają bezpośrednio ze stanu wzbudzonego typu CT, jak przedstawiono na schemacie z rysunku 4.5.

Jak wynika z powyższego schematu, wzbudzony stan CT może przejść do stanu podstawowego ze stałą szybkości k_f lub rozpaść się na swobodne elektrony i dziury, ze stałą szybkości $k_d(F)$, silnie zależną od zewnętrznego pola elektrycznego. Czas życia stanu wzbudzonego CT można przedstawić w postaci:

$$\tau(F) = \frac{1}{k_f + k_d(F)}. \quad (4.34)$$

W dyskutowanym modelu przyjmuje się, że stała szybkości przejścia do stanu podstawowego (k_f) nie zależy od pola elektrycznego.





Rysunek 4.5: Schemat mechanizmu dysocjacji w modelu Brauna (na podstawie [55])

W przeciwieństwie do modelu Onsagera, w modelu Brauna zakłada się, że stan wzbudzony ma określony czas życia. Oznacza to, że w czasie tym stan wzbudzony może wielokrotnie podjąć próbę rozpadu na swobodne nośniki lub próbę zaniku do stanu podstawowego. Prawdopodobieństwo tego, że stan CT ulegnie dysocjacji w jednoetapowym, aktywowanym termicznie procesie kinetycznym pierwszego rzędu, można wyrazić wzorem:

$$\Omega(F) = \frac{k_d(F)}{k_f + k_d(F)} = \frac{f_{34}(F)}{A + f_{34}(F)}, \quad (4.35)$$

w którym parametr

$$A = \frac{k_f}{k_d(F=0)}, \quad (4.36)$$

określa ile razy zanik promienisty i bezpromienisty stanu CT do stanu podstawowego jest wydajniejszy od kanału dysocjacyjnego w zerowym polu elektrycznym. We wzorze (4.35) wzrost stałej szybkości dysocjacji wywołany zewnętrznym polem elektrycznym został opisany funkcją $f_{34}(F)$ wziętą z pracy Onsagera z roku 1934 (patrz wzór (4.33)). W modelu Brauna stałą szybkości dysocjacji w zerowym polu elektrycznym opisuje wzór:

$$k_d(F=0) = \frac{3\mu e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r_0^3} \exp\left(\frac{-r_c}{r_0}\right), \quad (4.37)$$

w którym μ jest ruchliwością nośników ładunku w materiale molekularnym.

Omawiany model został z powodzeniem wykorzystany do analizy polowej zależności wydajności fotogeneracji układów dwuskładnikowych, zawierających poli((E, E) – [6, 2]paracyklofano – 1, 5 – dien) (PDE) i 2, 4, 7 – trinitrofluorenon (TNF) [56]. Pomimo tego, iż model Brauna jest często wykorzystywany [57–60], jest też krytykowany. Krytyka dotyczy w szczególności tego, że proces dysocjacji nie może być opisany za pomocą stałej szybkości pierwszego rzędu oraz za to, że stosunek wartości stałej szybkości dysocjacji w polu elektrycznym do jej wartości bez tegoż pola elektrycznego został opisany wzorem (4.33), dotyczącym procesu rekombinacji objętościowej. Modelowi Brauna zarzuca się także, że wykładnicza czasowa zależność przebiegu procesu separacji (rekombinacji) jest niepoprawna w przypadku procesów wieloetapowych [61].

4.3.4 Model Sano-Tachiya-Noolandiego-Honga (STNH)

Model STNH jest uogólnieniem modelu Onsagera z roku 1938 [47] na przypadek, w którym rekombinacja nośników zachodzi ze skończoną szybkością κ , na sferze o promieniu a . Model ten przechodzi w model Onsagera w przypadku granicznym, gdy promień sfery rekombinacji maleje do zera, a szybkość rekombinacji rośnie do nieskończoności. Zagadnieniem tym zajmowali się równolegle Noolandi i Hong [39] oraz Sano i Tachiya [62].

W modelu STNH, podobnie jak w modelu Onsagera, rozwiązuje się równanie Smoluchowskiego (4.16), jednak z innymi warunkami brzegowymi:

$$\left[\vec{j}(a, \xi) \right]_r = -\kappa \rho(a, \xi), \quad (4.38)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r, \xi) = 0, \quad (4.39)$$

gdzie $\left[\vec{j}(a, \xi) \right]_r$ jest składową radialną gęstości strumienia cząstek opisanego wzorem (4.12), natomiast κ jest szybkością rekombinacji końcowej na sferze o promieniu a .

W pracy Sano i Tachiya [62], równanie (4.16) jest rozwiązywane metodą transformat Laplace’a. Z kolei w pracy Noolandiego i Honga [39] postępuje się podobnie jak w pracy Onsagera i zamiast rozwiązywać bezpośrednio równanie (4.16), przechodzi się do równania (4.20), opisującego prawdopodobieństwo rekombinacji $\mathfrak{R}(r, \xi)$, z warunkami brzegowymi:

$$D \frac{\partial}{\partial r} \mathfrak{R}(r, \xi) \Big|_{r=a} = \kappa [\mathfrak{R}(a, \xi) - 1], \quad (4.40)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \mathfrak{R}(r, \xi) = 0. \quad (4.41)$$

Rozwiązanie równania (4.20) z warunkami (4.40) i (4.41), którego zwięzły opis zamieszczono poniżej, można znaleźć w pracy Noolandiego i Honga [39]. W celu uproszczenia i skrócenia notacji, w dalszych rozważaniach zastosowano następujące podstawienia:

$$r' = \frac{2r}{r_c}, \quad (4.42)$$

$$a' = \frac{2a}{r_c}, \quad (4.43)$$

$$\frac{\kappa'}{D'} = \frac{\kappa r_c}{2D}, \quad (4.44)$$

które w dalszej części podrozdziału będą oznaczane bez znaku prim.

Dla tak zdefiniowanych wielkości, funkcja opisująca energię potencjalną nośnika ładunku przyjmuje postać:

$$W = - \left(\frac{2}{r} + 2Fr\xi \right). \quad (4.45)$$

W celu rozwiązania równania (4.20), zakłada się, że opisująca prawdopodobieństwo rekombinacji funkcja $\mathfrak{R}(r, \xi)$ ma postać:

$$\mathfrak{R}(r, \xi) = \frac{1}{\sqrt{r}} \exp \left(\frac{W(r, \xi)}{2} \right) h(r, \xi). \quad (4.46)$$

Podstawiając powyższe w miejsce funkcji $\mathfrak{R}(r, \xi)$ w równaniu (4.20) otrzymuje się:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial r^2} h(r, \xi) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} h(r, \xi) - \left[\frac{F^2}{4} + \frac{1}{4r^2} + \frac{1}{r^4} \right] h(r, \xi) + \\ + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \left[(1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi} h(r, \xi) \right] + F\xi h(r, \xi) \right) = 0. \end{aligned} \quad (4.47)$$

Warunki brzegowe (4.40) i (4.41), określające zachowanie funkcji \mathfrak{R} w punktach, $r = a$ i $r = \infty$, przyjmują następującą postać:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} h(a, \xi) + \left[\frac{1}{a^2} - \frac{1}{2a} - \frac{\kappa}{D} - \frac{F}{2}\xi \right] h(a, \xi) = \\ = \frac{-\kappa}{D} \sqrt{a} \exp \left(\frac{-1}{2} W(a, \xi) \right), \end{aligned} \quad (4.48)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} h(r, \xi) = 0. \quad (4.49)$$

Rozwiązanie równania (4.47) można otrzymać metodą separacji zmiennych, przedstawiając funkcję $h(r, \xi)$ w postaci szeregu

$$h(r, \xi) = \sum_{l=0}^{\infty} Z_l(r) T_l(\xi). \quad (4.50)$$

Po podstawieniu powyższej postaci funkcji do równania (4.47) i wykonaniu odpowiednich przekształceń, otrzymuje się dwa niezależne równania na funkcje $T_l(\xi)$ i $Z_l(r)$:

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[(1 - \xi^2) \frac{\partial}{\partial \xi} T_l(\xi) \right] + (F\xi + \lambda_l) T_l(\xi) = 0, \quad (4.51)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} Z_l(r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} Z_l(r) - \left(\frac{F^2}{4} + \frac{1}{4r^2} + \frac{1}{r^4} + \frac{\lambda_l}{r^2} \right) Z_l(r) = 0. \quad (4.52)$$

Jak wykazał Onsager w pracy [63], szukane funkcje $T_l(\xi)$ można rozwinąć w szereg w bazie wielomianów Legendre'a:

$$T_l(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{ln} P_n(\xi). \quad (4.53)$$

Następnie, korzystając z własności wielomianów Legendre'a, na podstawie równania (4.51), można otrzymać związek rekurencyjny dla współczynników a_{ln} rozwinięcia funkcji $T_l(\xi)$:

$$\frac{n}{2n-1} F a_{ln-1} + (\lambda_l - n(n+1)) a_{ln} + \frac{n+1}{2n+3} F a_{ln+1} = 0. \quad (4.54)$$

Onsager w pracy [63] udowodnił, że unormowanie funkcji $T_l(\xi)$:

$$\int_{-1}^1 T_n(\xi) T_m(\xi) d\xi = \delta_{nm}, \quad (4.55)$$

pociąga za sobą następujący warunek dla współczynników a_{ln} :

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{2n+1} a_{ln}^2 = 1. \quad (4.56)$$

Dwa niezależne rozwiązania równania (4.52), Z_l^1 i Z_l^2 , są ze sobą powiązane zależnością:

$$Z_l^1(r) = Z_l^2\left(\frac{2}{Fr}\right), \quad (4.57)$$

w której funkcja Z_l^2 dana jest wzorem

$$\begin{aligned} Z_l^2(r) &= \sqrt{\frac{2}{F}} \frac{\pi}{2a_{l0}} \exp\left(\frac{-Fr}{2}\right) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n a_{ln} I_{n+\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{r}\right) = \\ &= \frac{1}{T_l(1) \exp\left(\frac{-1}{r}\right)} \sum_{n=0}^{\infty} a_{ln} K_{n+\frac{1}{2}}\left(\frac{Fr}{2}\right). \end{aligned} \quad (4.58)$$

Funkcje $I_{n+\frac{1}{2}}(r)$ i $K_{n+\frac{1}{2}}(r)$ są zmodyfikowanymi funkcjami Bessela, natomiast współczynniki a_{ln} — spełniają związek rekurencyjny (4.54), co wynika wprost z właściwości funkcji $I_{n+\frac{1}{2}}(r)$ oraz $K_{n+\frac{1}{2}}(r)$. Wynika stąd, że współczynniki a_{ln} dla funkcji Z_l^2 mogą różnić się od odpowiednich współczynników a_{ln} dla funkcji $T_l(\xi)$ jedynie o stały czynnik skalujący. Czynnik ten może zostać włączony do stałej dopasowującej funkcję $h(r, \xi)$ do warunków brzegowych.

Należy tutaj wspomnieć, że funkcje Z_l^1 i Z_l^2 mają następujące rozwinięcia asymptotyczne:

$$\text{dla } r \rightarrow 0 \begin{cases} Z_l^1(r) = \sqrt{\frac{\pi r}{2}} \exp\left(\frac{-1}{r}\right), \\ Z_l^2(r) = N_l \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \exp\left(\frac{1}{r}\right), \end{cases} \quad (4.59)$$

$$\text{dla } r \rightarrow \infty \begin{cases} Z_l^1(r) = N_l \sqrt{\frac{1}{\pi Fr}} \exp\left(\frac{Fr}{2}\right), \\ Z_l^2(r) = \sqrt{\frac{\pi}{Fr}} \exp\left(\frac{-Fr}{2}\right). \end{cases} \quad (4.60)$$

W powyższych wzorach współczynnik N_l wyraża się jako

$$N_l = -rW\left(Z_l^1(r), Z_l^2(r)\right) = \sqrt{\frac{2}{F}} \frac{\pi}{2a_{l0}} T_l(-1), \quad (4.61)$$

gdzie $W(Z_l^1(r), Z_l^2(r))$ jest wrońskianem tychże funkcji.

Korzystając z warunku brzegowego (4.49) oraz z postaci asymptotycznych funkcji Z_l^1 i Z_l^2 , rozwiązanie równania (4.52) można wyrazić formułą

$$Z_l(r) = \beta_l Z_l^2(r), \quad (4.62)$$

w której współczynnik β_l powinien być tak dobrany, aby spełniony był warunek brzegowy (4.48).

W celu wyznaczenia współczynników β_l , korzystamy z postaci funkcji $h(r, \xi)$ oraz z warunku brzegowego (4.48), który następnie mnożymy przez funkcję $T_l(\xi)$ i wykonujemy całkowanie po kącie. W celu wykonania całkowania korzystamy z następującej własności:

$$\begin{aligned} &\sqrt{r} \exp\left(\frac{1}{r}\right) \int_{-1}^1 \exp\left(\frac{Fr\xi}{2}\right) T_m(\xi) d\xi = \\ &= \frac{\sqrt{2\pi}}{N_m} \left(\sqrt{\frac{2}{F}} T_m(1) Z_m^1(r) + 2a_{m0} Z_m^2(r) \right). \end{aligned} \quad (4.63)$$

Po dokonaniu niezbędnych przekształceń, otrzymujemy poniższy układ równań, określający wartości współczynników β_l :

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty} \beta_l \left(\frac{\partial}{\partial r} Z_l^2(a) \delta_{lm} + \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{2a} - \frac{\kappa}{D} \right) Z_l^2(a) \delta_{lm} - \frac{F}{2} A_{lm} Z_l^2(a) \right) \\ = -\frac{\kappa}{D} \frac{\sqrt{2\pi}}{N_m} \left(\sqrt{\frac{2}{F}} T_m(1) Z_m^1(a) + 2a_{m0} Z_m^2(a) \right), \quad (4.64) \\ m = 0, 1, 2, 3 \dots \end{aligned}$$

gdzie:

$$\begin{aligned} A_{lm} &= \int_{-1}^1 \xi T_l(\xi) T_m(\xi) d\xi = \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2k+2}{(2k+1)(2k+3)} (a_{lk} a_{mk+1} + a_{lk+1} a_{mk}). \quad (4.65) \end{aligned}$$

Ostatecznie, funkcję opisującą prawdopodobieństwo rekombinacji nośników ładunku można wyrazić wzorem:

$$\mathfrak{R}(r, \xi) = \frac{1}{\sqrt{r}} \exp\left(\frac{W(r, \xi)}{2}\right) \sum_{l=0}^{\infty} \beta_l Z_l^2(r) T_l(\xi). \quad (4.66)$$

Rozwiązanie to dla słabych pól elektrycznych ma następujące rozwinięcie:

$$\mathfrak{R}(r, \xi) = A(r) + B(r) F + C(r) \frac{F\xi}{2} + O(F^2), \quad (4.67)$$

w którym:

$$A(r) = \frac{1 - \exp\left(\frac{-2}{r}\right)}{U(r \rightarrow \infty)}, \quad (4.68)$$

$$B(r) = \frac{-U(r)}{U(r \rightarrow \infty)}, \quad (4.69)$$

$$\begin{aligned} C(r) &= \frac{(1-r) \left(1 - \exp\left(\frac{-2}{r}\right)\right)}{U(r \rightarrow \infty)} + \frac{(1-r) + (1+r) \exp\left(\frac{-2}{r}\right)}{U(r \rightarrow \infty)} + \\ &+ \frac{(1-a)U(r \rightarrow \infty) + \frac{D}{\kappa} \left(1 - \exp\left(\frac{-2}{a}\right)\right)}{(1+a)U(r \rightarrow \infty) - \frac{D}{\kappa} \left(1 - \exp\left(\frac{-2}{a}\right)\right) - 2}. \quad (4.70) \end{aligned}$$

Funkcja $U(r)$ występująca we wzorach (4.68) - (4.70) ma z kolei postać:

$$U(r) = \exp\left(\frac{-2}{r}\right) + \left(\frac{2D}{\kappa a^2} - 1\right) \exp\left(\frac{-2}{a}\right). \quad (4.71)$$

Końcowe wyrażenie na prawdopodobieństwo dysocjacji par pierwotnych o położeniu początkowym (r, ξ) zgodnie ze wzorem (4.1), przyjmuje zatem postać:

$$\mathfrak{P}(r, \xi) = 1 - \frac{1}{\sqrt{r}} \exp\left(\frac{W(r, \xi)}{2}\right) \sum_{l=0}^{\infty} \beta_l Z_l^2(r) T_l(\xi). \quad (4.72)$$

W celu obliczenia całkowitego prawdopodobieństwa dysocjacji Ω należy, podobnie jak w przypadku modelu Onsagera, wykonać uśrednianie (4.27) po rozkładzie par pierwotnych. Ponadto, jeśli rozkład par pierwotnych jest wyrażony przy pomocy funkcji delta Diraca $\delta(r - r_0)$, można wykonać całkowanie analityczne, wykorzystując związek:

$$\int_{-1}^1 \exp\left(\frac{-Fr\xi}{2}\right) P_n(\xi) d\xi = (-1)^n \sqrt{\frac{4\pi}{Fr}} I_{n+\frac{1}{2}}\left(\frac{Fr}{2}\right). \quad (4.73)$$

W wyniku takiego uśredniania otrzymujemy następujące wyrażenie analityczne na prawdopodobieństwo dysocjacji par e-h:

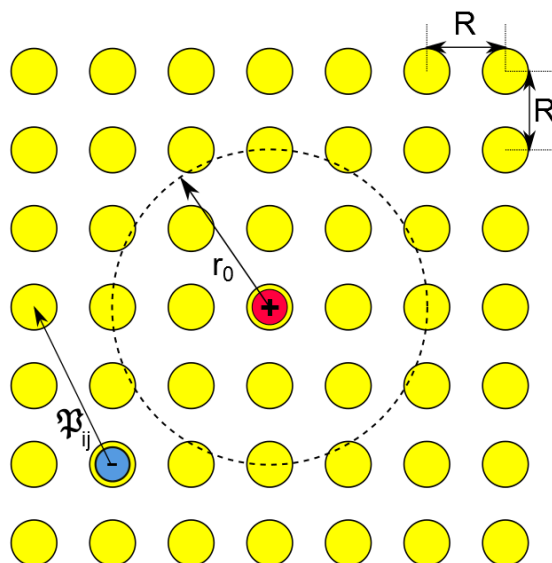
$$\Omega = 1 - \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{l=0}^{\infty} a_{l0} \beta_l Z_l^2(r) Z_l^2\left(\frac{2}{Fr}\right). \quad (4.74)$$

Warto tutaj nadmienić, że Noolandi i Hong podali w pracy [64] pełne rozwiązanie zależnego od czasu równania dyfuzji (4.11), z uwzględnieniem warunków brzegowych (4.38) i (4.39), dla energii potencjalnej danej wzorem (4.13). Szczególną postać tego rozwiązania, w przypadku braku zewnętrznego pola elektrycznego, przedyskutowano w pracy [65], natomiast zastosowanie tego modelu do obliczania wydajności fotogeneracji można znaleźć w pracy [66].

4.3.5 Stochastyczny model dysocjacji w sieci regularnej

Omówione do tej pory modele dysocjacji oparte były na modelu dyfuzji w ciągłym ośrodku izotropowym. Jednak, jak stwierdzono na początku tego podrozdziału, w układach molekularnych dyfuzję należy uważać za proces hoppingowy, w którym nośniki ładunku przemieszczają się skokami ze stanu zlokalizowanego na jednej molekułe do takiegoż stanu na molekułe sąsiedniej.

Jeden z najczęściej stosowanych modeli dyfuzji nośników ładunku w dyskretnej sieci krystalicznej oparty jest na mechanizmie zaproponowanym przez Millera i Abrahamsa w pracy [67]. Zaprezentowany w tej pracy model bazuje na rozpatrywaniu, każdorazowo, pojedynczego przeskoku pomiędzy miejscem, w którym aktualnie znajduje się nośnik, a sąsiednimi węzłami sieci. Proces



Rysunek 4.6: Objasnienie parametrów stosowanych w modelu dysocjacji par e-h w sieci dyskretnej (R - stała sieciowa, r_0 - odległość początkowa między nośnikami ładunku, \mathfrak{P}_{ij} - prawdopodobieństwo przeskoku z węzła i na węzeł j)

przeskoku opisany jest poprzez częstotliwość (prawdopodobieństwo na jednostkę czasu) przeskoku z miejsca i , w którym aktualnie znajduje się nośnik ładunku, na sąsiednią molekułę znajdującą się w punkcie j (por. rysunek 4.6). Częstotliwość przeskoku w regularnej sieci krystalicznej, z założeniem symetrii sferycznej funkcji falowej nośnika ładunku, można wyrazić wzorem:

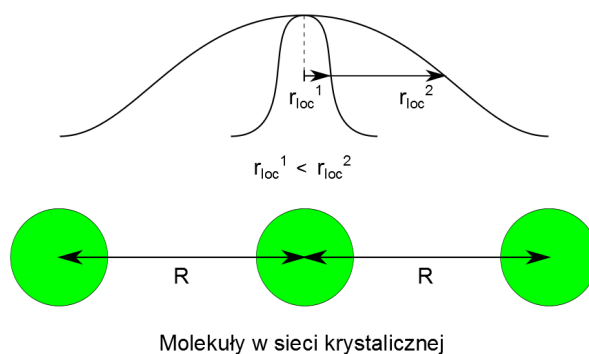
$$\mathfrak{P}_{i;j} = \nu_0 \exp[-2\gamma |\vec{r}_j - \vec{r}_i|] \begin{cases} \exp[-(W_j - W_i)] & \text{dla } W_j - W_i \geq 0, \\ 1 & \text{dla } W_j - W_i < 0, \end{cases} \quad (4.75)$$

gdzie

$$W_i = - \left(\frac{r_c}{r_i} + \frac{\vec{F} \vec{r}_i}{r_c} \right) \quad (4.76)$$

jest funkcją opisującą energię oddziaływania nośnika ładunku z centrum rekombinacyjnym oraz z zewnętrznym polem elektrycznym (\vec{F}). We wzorze (4.75) ν_0 jest czynnikiem częstotliwościowym opisującym ilość prób przeskoku między sąsiednimi węzłami sieci krystalicznej na jednostkę czasu, natomiast

Obwiednie funkcji
falowych nośników ładunku



Rysunek 4.7: Kształt obwiedni funkcji falowej nośnika ładunku z zaznaczonymi promieniami lokalizacji (r_{loc})

γ jest parametrem opisującym nakładanie się orbitali molekularnych sąsiednich molekuł, co w głównej mierze determinuje prawdopodobieństwo tunelowania. Parametr ten zwykle wiąże się z promieniem lokalizacji elektronu (r_{loc}), opisującym nakładanie się orbitali sąsiednich molekuł (patrz rysunek 4.7):

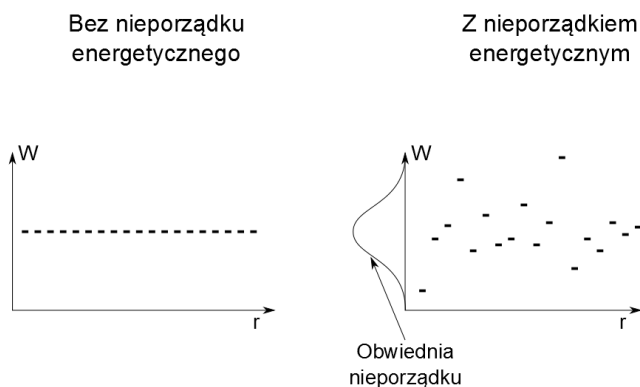
$$\gamma = \frac{1}{r_{loc}}. \quad (4.77)$$

Przedstawiony powyżej model dyfuzji w sieci dyskretnej został zaproponowany przez Bässlera i współpracowników i był stosowany do obliczania wydajności fotogeneracji nośników ładunku w organicznych układach molekularnych [68–70].

Jak wspomniano we wstępie, stochastyczne modele dyfuzji umożliwiają łatwą modyfikację modelu w celu uwzględnienia różnych procesów fizycznych, zachodzących w materiale molekularnym. Jedną z takich modyfikacji jest uwzględnienie nieporządku energetycznego stanów odpowiedzialnych za przewodnictwo elektryczne w takim układzie.

W przypadku nieporządku energetycznego, poziomy energetyczne odpowiedzialne za przewodnictwo w materiale są rozrzucone na skali energii (por. rysunek 4.8). Uwzględnienie rozmycia energetycznego poziomów decydujących o transporcie nośników ładunku wymaga modyfikacji wzoru (4.76), polegającej na dodaniu składnika opisującego uwarunkowane nieporządkiem

Rozkład poziomów energetycznych



Rysunek 4.8: Wpływ nieporządku na wzajemne położenie poziomów energetycznych

przesunięcie energetyczne sąsiednich poziomów ($\Delta\mathcal{E}$):

$$\Delta W_i = - \left(\frac{r_c}{r_i} + \frac{\vec{F} \circ \vec{r}_i}{r_c} + \Delta\mathcal{E} \right). \quad (4.78)$$

Wzór (4.75) można uogólnić na przypadek funkcji falowych nośnika ładunku nie posiadających symetrii sferycznej. W przypadku takim, wzór określający prawdopodobieństwo przeskoku przyjmuje postać:

$$\mathfrak{P}_{i,j} = \nu_0 \exp[-M_{i,j}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)] \begin{cases} \exp[-(W_j - W_i)] & \text{jeśli } W_j - W_i \geq 0, \\ 1 & \text{jeśli } W_j - W_i < 0, \end{cases} \quad (4.79)$$

gdzie $M_{i,j}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ jest współczynnikiem opisującym nakrywanie się orbitala molekularnego na węzle i -tym, z orbitalem molekularnym znajdującym się na j -tym węzle sieci krystalicznej. Wzór (4.79) upraszcza się w przypadku, gdy funkcja falowa nośnika ładunku ma symetrię elipsoidy, której półosie pokrywają się z osiami krystalograficznymi sieci regularnej:

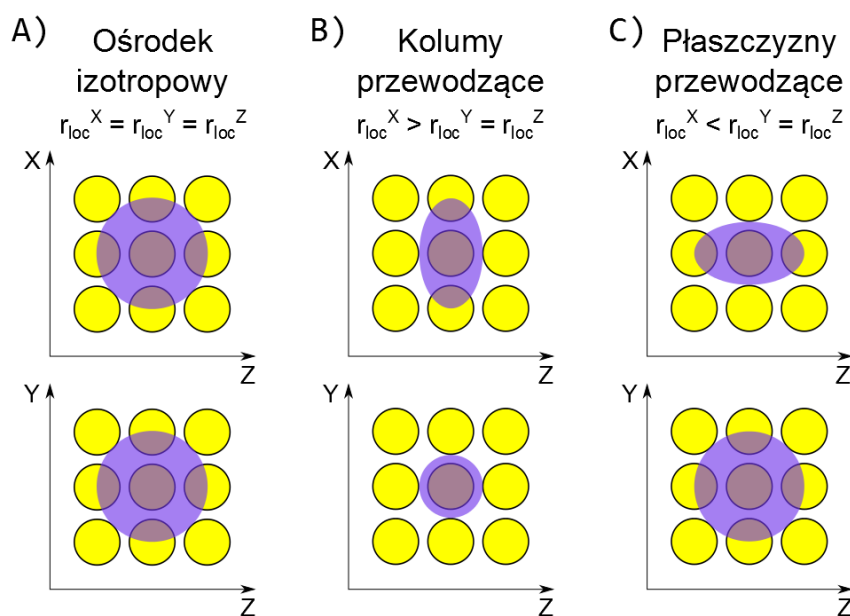
$$\mathfrak{P}_{i,j} = \nu_0 \exp[-2\vec{\gamma} \circ (\vec{r}_j - \vec{r}_i)] \begin{cases} \exp[-(W_j - W_i)] & \text{jeśli } W_j - W_i \geq 0, \\ 1 & \text{jeśli } W_j - W_i < 0. \end{cases} \quad (4.80)$$

W podanym wzorze składowe wektorowego współczynnika $\vec{\gamma}$ opisują odwrotność promienia lokalizacji nośnika ładunku w odpowiednim kierunku krystalograficznym.

Wzór (4.80) umożliwia opisanie dysocjacji w materiałach, w których występują kolumny lub płaszczyzny łatwej dysocjacji (patrz rysunek 4.9).

O kolumnach łatwej dysocjacji mówimy, gdy funkcja falowa nośnika ładunku ma symetrię elipsoidy wydłużonej, tzn. gdy jedna ze składowych współczynnika $\vec{\gamma}$ jest mniejsza od dwóch pozostałych. Wówczas prawdopodobieństwo przeskoku w kierunku mniejszej składowej współczynnika $\vec{\gamma}$ (na rysunku 4.9 B wzdłuż osi OX) jest większe niż w kierunkach prostopadłych do tej osi. Ponadto, jeśli różnica między składowymi $\vec{\gamma}$ jest duża, ruch nośników ładunku w materiale powinien przypominać ruch nośników w ośrodku jednowymiarowym.

O płaszczyznach łatwej dysocjacji mówimy natomiast w przypadku, gdy jedna ze składowych współczynnika $\vec{\gamma}$ jest większa od dwóch pozostałych, tzn. gdy funkcja falowa nośnika ładunku ma symetrię elipsoidy spłaszczonej. Wówczas, prawdopodobieństwo przeskoku w kierunkach wyznaczonych przez mniejsze składowe wektora $\vec{\gamma}$ jest zdecydowanie większe niż w kierunku



Rysunek 4.9: Schematyczne przedstawienie symetrii funkcji falowej nośnika ładunku odpowiedzialnej za powstanie kolumn (B) i płaszczyzn (C) łatwej dysocjacji w materiale molekularnym

składowej większej. Oznacza to, że nośnik ładunku łatwiej przemieszcza się w płaszczyźnie zawierającej dłuższe półosie elipsoidy obrotowej. Jeśli jedna ze składowych wektora $\vec{\gamma}$ jest zdecydowanie większa od składowych pozostałych, możemy mówić o dwuwymiarowym ruchu nośników ładunku (na rysunku 4.9 C w płaszczyźnie YZ).

Rozdział 5

Wyniki obliczeń numerycznych wydajności fotogeneracji nośników ładunku

5.1 Wstęp

W rozdziale tym zostały przedstawione i omówione wyniki obliczeń numerycznych prawdopodobieństwa dysocjacji par e-h, uzyskane na gruncie modeli Onsagera, STNH oraz symulacji Monte Carlo. Całkowite prawdopodobieństwo dysocjacji zostało obliczone poprzez numeryczne uśrednianie prawdopodobieństwa dysocjacji pojedynczej pary e-h:

$$\Omega = \int_0^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} r^2 g(r, \xi, \phi) \mathfrak{P}(r, \xi) dr d\xi d\phi, \quad (5.1)$$

gdzie $d\xi = -\sin(\theta) d\theta$. We wzorze tym funkcja $\mathfrak{P}(r, \xi)$ opisuje prawdopodobieństwo dysocjacji pojedynczej pary e-h i jest obliczana zgodnie z omówionymi w podrozdziale 4.3 modelami dysocjacji, a funkcja $g(r, \xi, \phi)$ określa rozkład par pierwotnych. W niniejszej pracy zakłada się, że funkcja rozkładu par pierwotnych jest sferycznie symetryczna, przy czym zależność rozkładu par pierwotnych od odległości r , liczonej od centrum rekombinacji, wyrażona jest przez jedną z następujących funkcji [51]:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r - r_0), \quad (5.2)$$

$$g(r) = \frac{g_0}{r^2} \exp\left(\frac{-(r - r_0)^2}{\sigma^2}\right), \quad (5.3)$$

$$g(r) = \frac{g_0}{r^2} \exp\left(\frac{-|r - r_0|}{\sigma}\right), \quad (5.4)$$



gdzie r_0 określa położenie maksimum rozkładu, natomiast parametr σ — opisuje szerokość tegoż rozkładu. Powyższe funkcje są unormowane poprzez współczynnik g_0 :

$$4\pi \int_0^{\infty} r^2 g(r) dr = 1. \quad (5.5)$$

Tabela 5.1: Oznaczenia modeli i ich parametrów, stosowane w niniejszej rozprawie

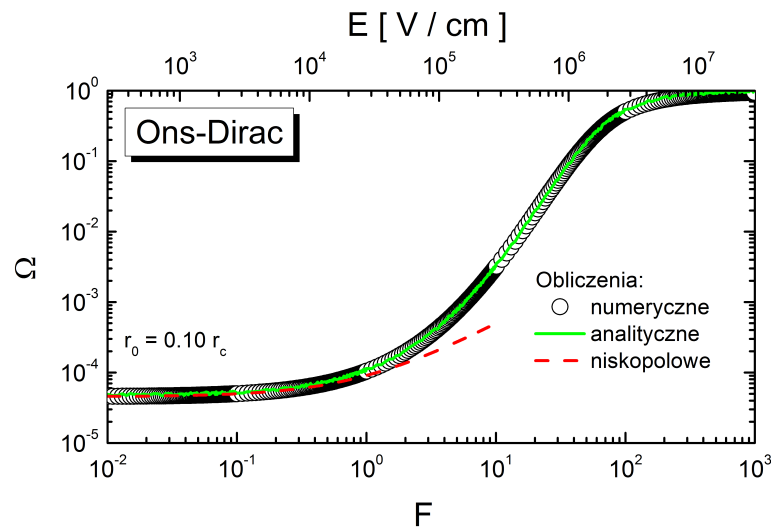
| Model | Funkcja rozkładu | Oznaczenie |
|----------------------------|---|------------|
| Model Onsagera z roku 1934 | $g(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r - r_0)$ | Ons34 |
| Model Onsagera z roku 1938 | $g(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r - r_0)$ | Ons-Dirac |
| | $g(r) = \frac{g_0}{r^2} \exp\left(\frac{-(r-r_0)^2}{\sigma^2}\right)$ | Ons-Gauss |
| | $g(r) = \frac{g_0}{r^2} \exp\left(\frac{- r-r_0 }{\sigma}\right)$ | Ons-Exp |
| | $g(r) = \frac{g_0}{r^2} \exp\left(\frac{-(r)^2}{\sigma^2}\right)$ | Ons-Gauss0 |
| | $g(r) = \frac{g_0}{r^2} \exp\left(\frac{- r }{\sigma}\right)$ | Ons-Exp0 |
| Model STNH | $g(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r - r_0)$ | STNH-Dirac |
| | $g(r) = \frac{g_0}{r^2} \exp\left(\frac{-(r-r_0)^2}{\sigma^2}\right)$ | STNH-Gauss |
| | $g(r) = \frac{g_0}{r^2} \exp\left(\frac{- r-r_0 }{\sigma}\right)$ | STNH-Exp |

Wyniki obliczeń numerycznych przedstawione w tym rozdziale uzyskano dla typowych wartości parametrów charakteryzujących materiały molekularne. W celu łatwego rozróżnienia modeli i zastosowanych rozkładów odległości między nośnikami w parach pierwotnych, wprowadzono oznaczenia zebrane w tabeli 5.1.

5.2 Model Onsagera

W przypadku modelu Onsagera, funkcję $\mathfrak{P}(r, \xi)$, opisującą prawdopodobieństwo dysocjacji pary e-h — można wyrazić wzorem (4.26).

Na rysunku 5.1 przedstawiono zależność prawdopodobieństwa dysocjacji par pierwotnych Ω od natężenia pola elektrycznego (nazywana dalej charakterystyką polową) w przypadku, gdy rozkład tychże par wyrażony jest funkcją delta Diraca, z promieniem $r_0 = 0.1r_c$ — model Ons-Dirac. Za pomocą kółek wykreślono wyniki numerycznego uśredniania funkcji $\mathfrak{P}(r, \xi)$, określonej wzorem (4.26) po rozkładzie par pierwotnych (5.2), zaś linią ciągłą — krzywą uzyskaną w wyniku obliczenia wartości funkcji analitycznej (4.28).

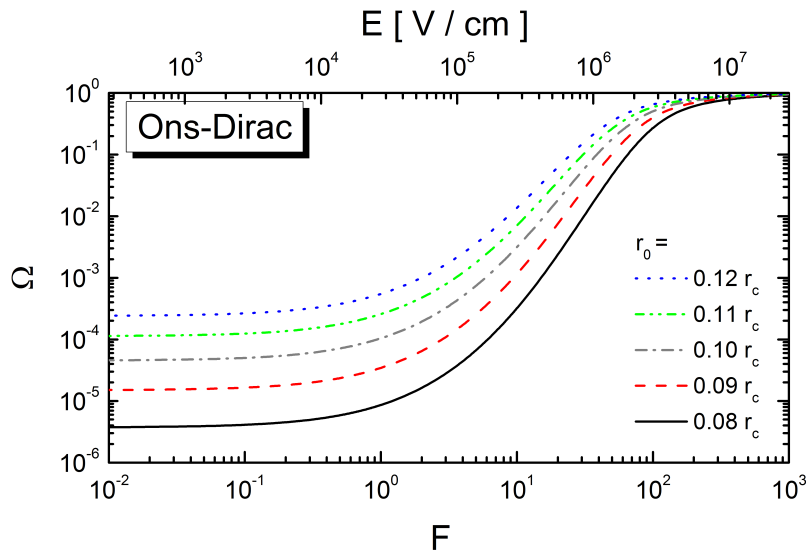


Rysunek 5.1: Charakterystyki polowe uzyskane na gruncie modelu Ons-Dirac, dla parametru rozkładu $r_0 = 0.1r_c$. Kółkami oznaczono krzywą uzyskaną na podstawie obliczeń numerycznych (wzory (4.26) i (4.27)), krzywą ciągłą — na podstawie wyrażenia analitycznego (4.28). Krzywa przerywana przedstawia przybliżenie niskopolewe (4.31)

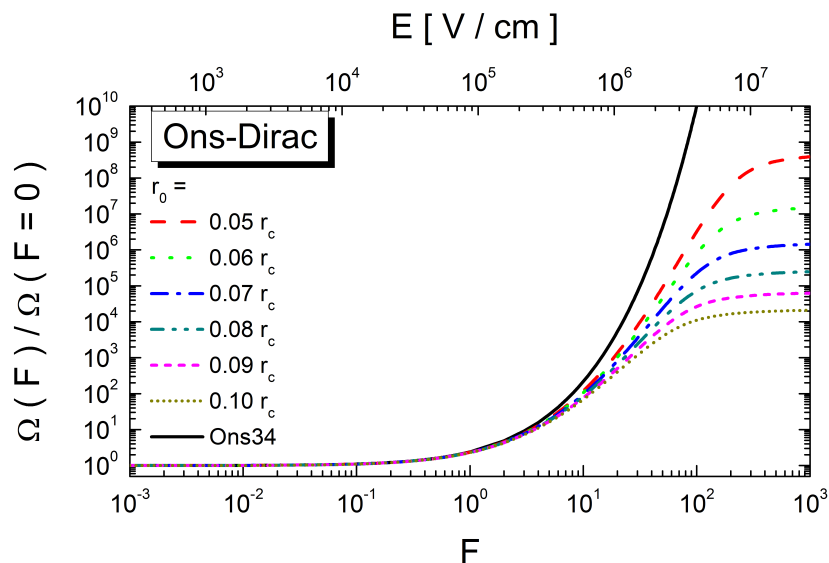
Dolna oś odciętych wykresu przedstawia wartości natężenia pola elektrycznego w postaci bezwymiarowego parametru F (wzór (4.15)), oś górna — natężenie pola elektrycznego (E) w jednostkach $\frac{V}{cm}$, obliczone dla typowych wartości stałej dielektrycznej $\epsilon_r = 3.0$ oraz temperatury $T = 300 K$, którym odpowiada wartość $r_c = 18.7 nm$. Dodatkowo, na rysunku linią przerywaną przedstawiono przybliżenie niskopolowe dla modelu Onsagera, uzyskane na podstawie wzoru (4.31), zgodnie z którym prawdopodobieństwo dysocjacji Ω jest opisane funkcją liniową.

Na podstawie przedstawionego na rysunku 5.1 porównania metod obliczania całkowitego prawdopodobieństwa Ω można stwierdzić, iż użyte algorytmy prowadzą do zgodnych wyników.

Na rysunku 5.2 zamieszczono charakterystykę polową prawdopodobieństwa dysocjacji Ω w przypadku rozkładu par pierwotnych wyrażonego funkcją delta Diraca, dla różnych wartości początkowych odległości między nośnikami ładunku w parze e-h (r_0). Z rysunku wynika, że przy dużych wartościach natężenia pola elektrycznego prawdopodobieństwo dysocjacji dąży do jedności — tym szybciej, im mniejsze jest r_0 . W zakresie niskopolowym, prawdopodobieństwo dysocjacji słabo zależy od natężenia pola elektrycznego i szybko maleje ze zmniejszaniem się odległości r_0 .



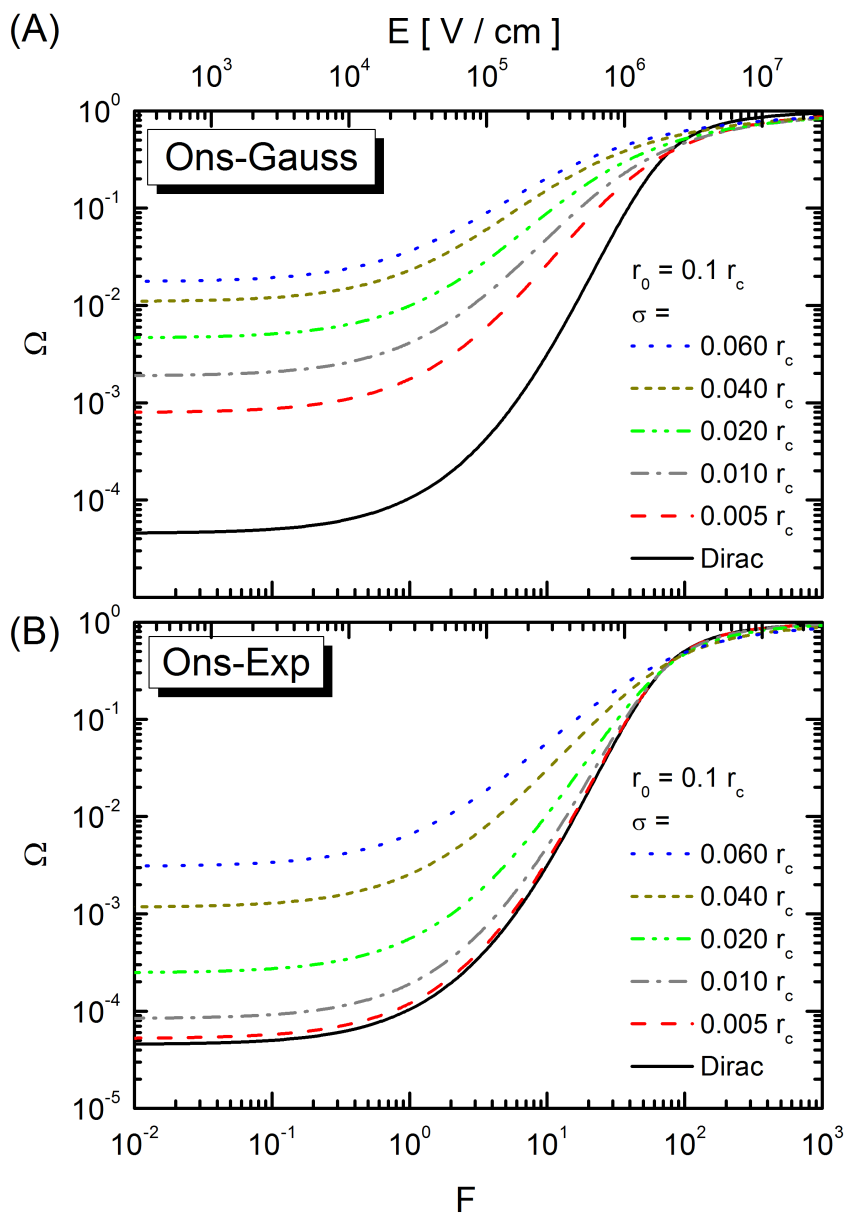
Rysunek 5.2: Charakterystyki polowe prawdopodobieństwa dysocjacji Ω , wyznaczone z zastosowaniem modelu Ons-Dirac, dla różnych wartości parametru r_0/r_c



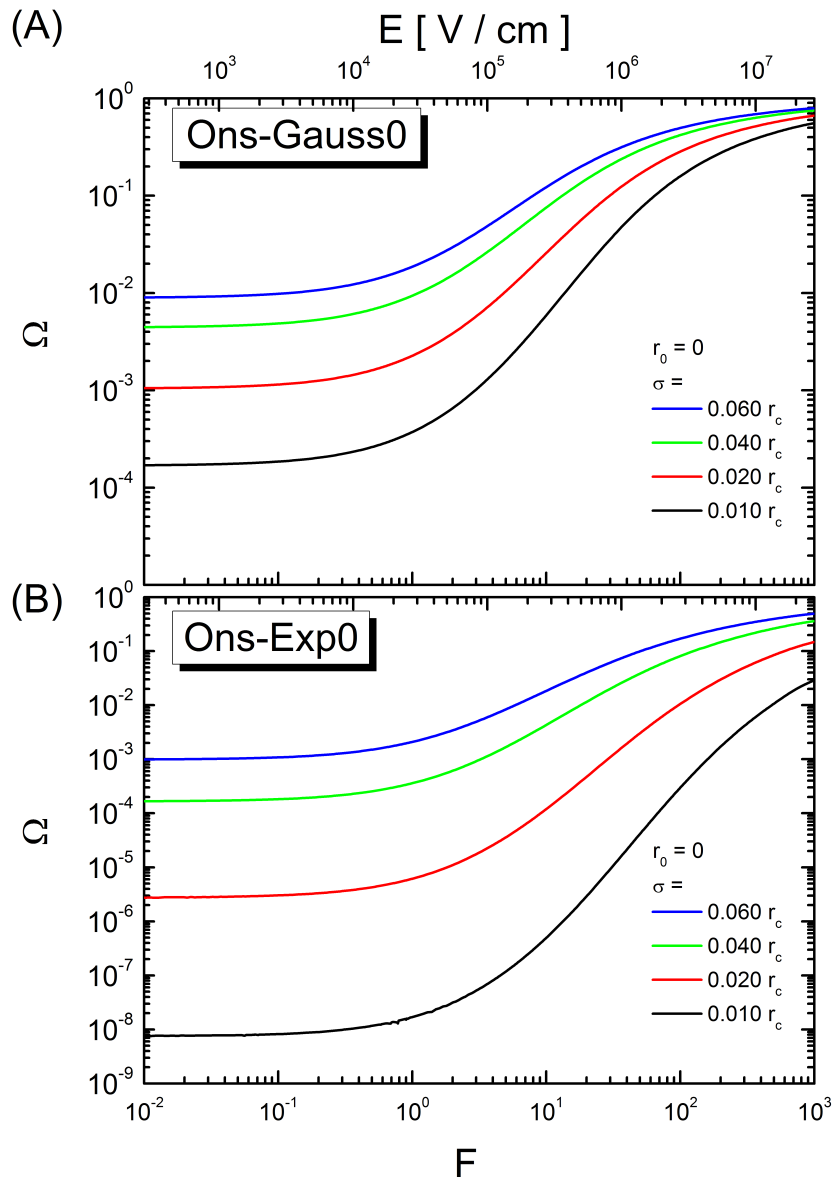
Rysunek 5.3: Charakterystyki polowe stosunku $\frac{\Omega(F)}{\Omega(F=0)}$ obliczone dla modelu Ons-Dirac, z różnymi parametrami r_0 (wzór (4.28)). Krzywa ciągła opisuje ten stosunek w przypadku modelu Ons34 (wzór (4.33))

Rysunek 5.3 przedstawia zależność stosunku $\frac{\Omega(F)}{\Omega(F=0)}$ od natężenia pola elektrycznego dla różnych wartości parametru r_0 . Przypomnijmy, że stosunek ów określa, ile razy prawdopodobieństwo dysocjacji pary e-h o zadanym promieniu r_0 jest większe w polu elektrycznym, niż przy braku tego pola. Dla porównania na rysunku naniesiono również krzywą ilustrującą ten stosunek na gruncie modelu Onsagera z roku 1934 (linia ciągła). Z wykresów wynika, że stosunek $\frac{\Omega(F)}{\Omega(F=0)}$, obliczony na podstawie modelu z roku 1938 (wzór (4.28)) dąży wraz ze zmniejszaniem się parametru r_0 do analogicznego stosunku dla stałych szybkości, obliczonego z wykorzystaniem modelu z roku 1934 (wzór (4.33)). Należy tutaj podkreślić, że ową charakterystyczną cechą rozwiązań równania dyfuzji na podstawie modelu Onsagera po raz pierwszy zaobserwowali Pope i Swenberg w swojej monografii (patrz [2], strona 740 i następne).

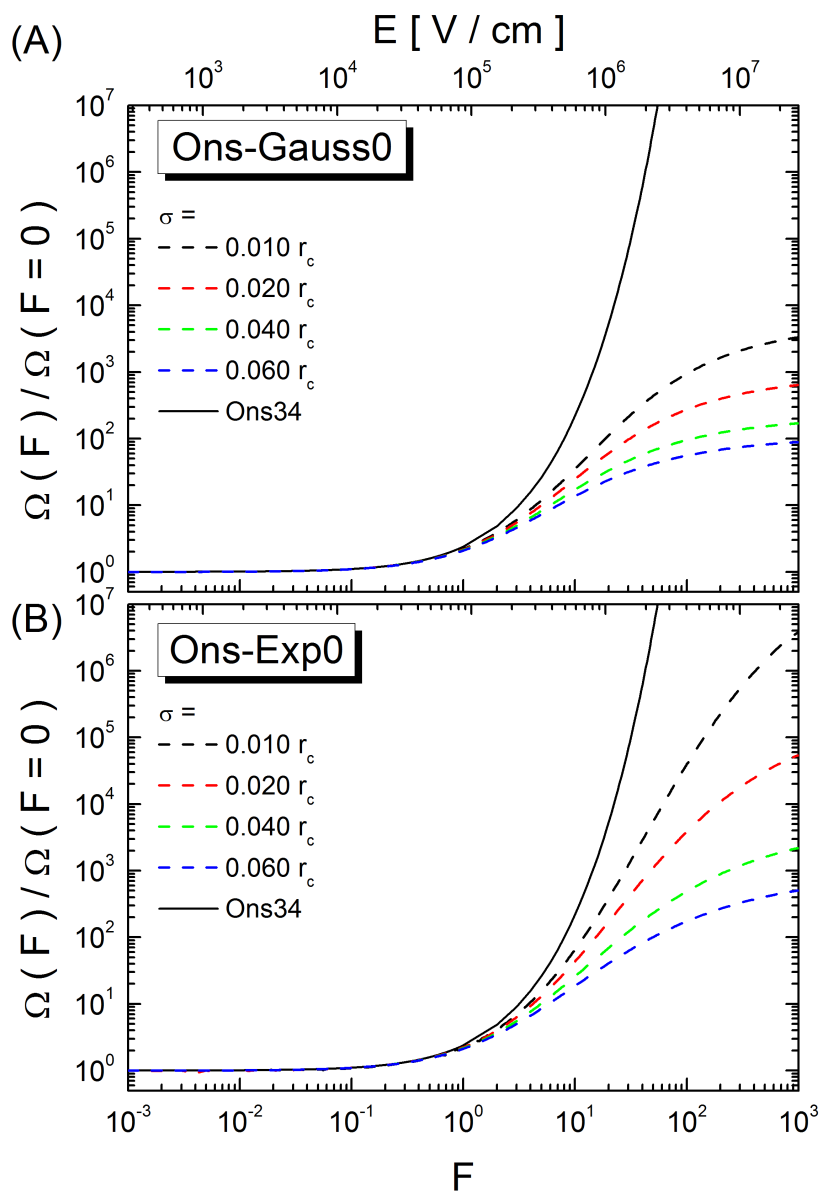
Krzywe na rysunku 5.4 przedstawiają charakterystyki polowe prawdopodobieństwa dysocjacji par e-h, uzyskane na gruncie modelu z rozkładem par pierwotnych, wyrażonym funkcją Gaussa (część A) oraz funkcją wykładniczą (część B). Wykreślone krzywe odpowiadają różnym szerokościom σ funkcji rozkładu par pierwotnych. W obliczeniach przyjęto, że maksimum rozkładu tychże par znajduje się w punkcie $r_0 = 0.1r_c$. Na przedstawionych wykresach naniesiono dodatkowo krzywe uzyskane z użyciem modelu Ons-Dirac, z para-



Rysunek 5.4: Zależności prawdopodobieństwa Ω dysocjacji par e-h od natężenia pola elektrycznego na gruncie modeli Ons-Gauss (część A) oraz Ons-Exp (część B). Krzywe otrzymano dla różnych szerokości rozkładu σ , zakładając położenie jego maksimum w odległości $r_0 = 0.1r_c$



Rysunek 5.5: Zależności prawdopodobieństwa Ω dysocjacji par e-h od natężenia pola elektrycznego na podstawie modeli Ons-Gauss0 (część A) oraz Ons-Exp0 (część B). Krzywe obliczono przy różnych szerokościach rozkładu σ , zakładając położenie jego maksimum w początku układu współrzędnych



Rysunek 5.6: Charakterystyki polowe stosunku $\frac{\Omega(F)}{\Omega(F=0)}$, obliczone z zastosowaniem modeli: Ons-Gauss0 (A) i Ons-Exp0 (B), przy różnych szerokościach rozkładu σ i maksimum w początku układu współrzędnych. Krzywa ciągła reprezentuje analogiczny stosunek dla modelu Ons34

metrem $r_0 = 0.1r_c$ (krzywe ciągłe). Prezentowane wykresy wskazują, że wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego, prawdopodobieństwo dysocjacji par e-h dąży do jedności tym szybciej, im mniejsza jest szerokość rozkładu par pierwotnych. W zakresie niskopolowym funkcje prawdopodobieństwa dysocjacji mają niemal stałą wartość, malejącą ze zmniejszaniem się szerokości rozkładu par – zdecydowanie silniej w przypadku rozkładu Gaussa.

Na podstawie rysunku 5.4 można stwierdzić, iż krzywe prawdopodobieństwa dysocjacji przy funkcji Gaussa rozkładu par pierwotnych (Ons-Gauss) i funkcji wykładniczej (Ons-Exp) zbiegają do jednej krzywej, reprezentującej model Ons-Dirac. Powyższe nie powinno być zaskoczeniem, gdyż rozkład par dany funkcją delta Diraca można uważać za graniczny przypadek rozkładu Gaussa lub wykładniczego, gdy ich szerokości σ zbiegają do zera.

Rysunek 5.5 przedstawia z kolei charakterystyki polowe, gdy rozkład par pierwotnych opisuje funkcja Gaussa (część A) oraz funkcja wykładnicza (część B), gdy maksimum rozkładu znajduje się w początku układu współrzędnych. Wpływ szerokości rozkładu na prawdopodobieństwo dysocjacji jest analogiczny jak w przypadku charakterystyk polowych dla $r_0 \neq 0$.

Na wykresach z rysunku 5.6 zaprezentowano charakterystyki polowe stosunku $\frac{\Omega(F)}{\Omega(F=0)}$, w przypadku modelu Ons-Gauss0 (część A rysunku) oraz modelu Ons-Exp0 (część B). Na rysunkach tych naniesiono również krzywe uzyskane na gruncie modelu Ons34. Krzywe dla rozkładów z $r_0 = 0$ zbiegają się wraz ze zmniejszaniem szerokości rozkładu do krzywej, opisującej tenże stosunek dla modelu Onsagera z roku 1934.

5.3 Model STNH

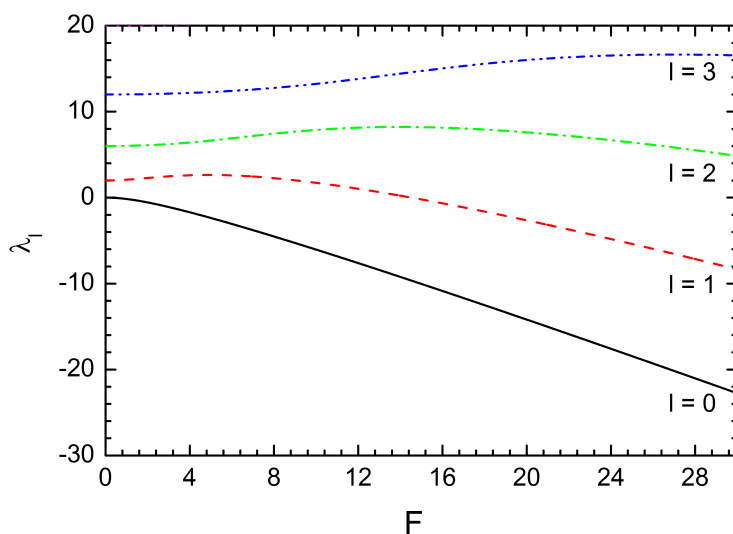
W przypadku modelu STNH, prawdopodobieństwo dysocjacji $\mathfrak{P}(r, \xi)$ pary e-h obliczamy korzystając ze wzoru (4.72).

Współczynniki a_{ln} występujące we wzorach (4.53) i (4.58), opisujących funkcje $T_l(\xi)$ i $Z_l^2(r)$, uzyskano rozwiązując zagadnienie własne trójdiagonalnej macierzy D , której elementy wynoszą:

$$D_{n;l} = \begin{cases} -F \frac{n}{2n+1} & \text{dla } n = l - 1, \\ n(n+1) & \text{dla } n = l, \\ -F \frac{n+1}{2n+3} & \text{dla } n = l + 1, \\ 0 & \text{dla pozostałych } n. \end{cases} \quad (5.6)$$

Składowe wektorów własnych tej macierzy są szukanymi współczynnikami a_{ln} , natomiast wartości własne odpowiadają wartościom własnym λ_l funkcji $T_l(\xi)$ i $Z_l^2(r)$.





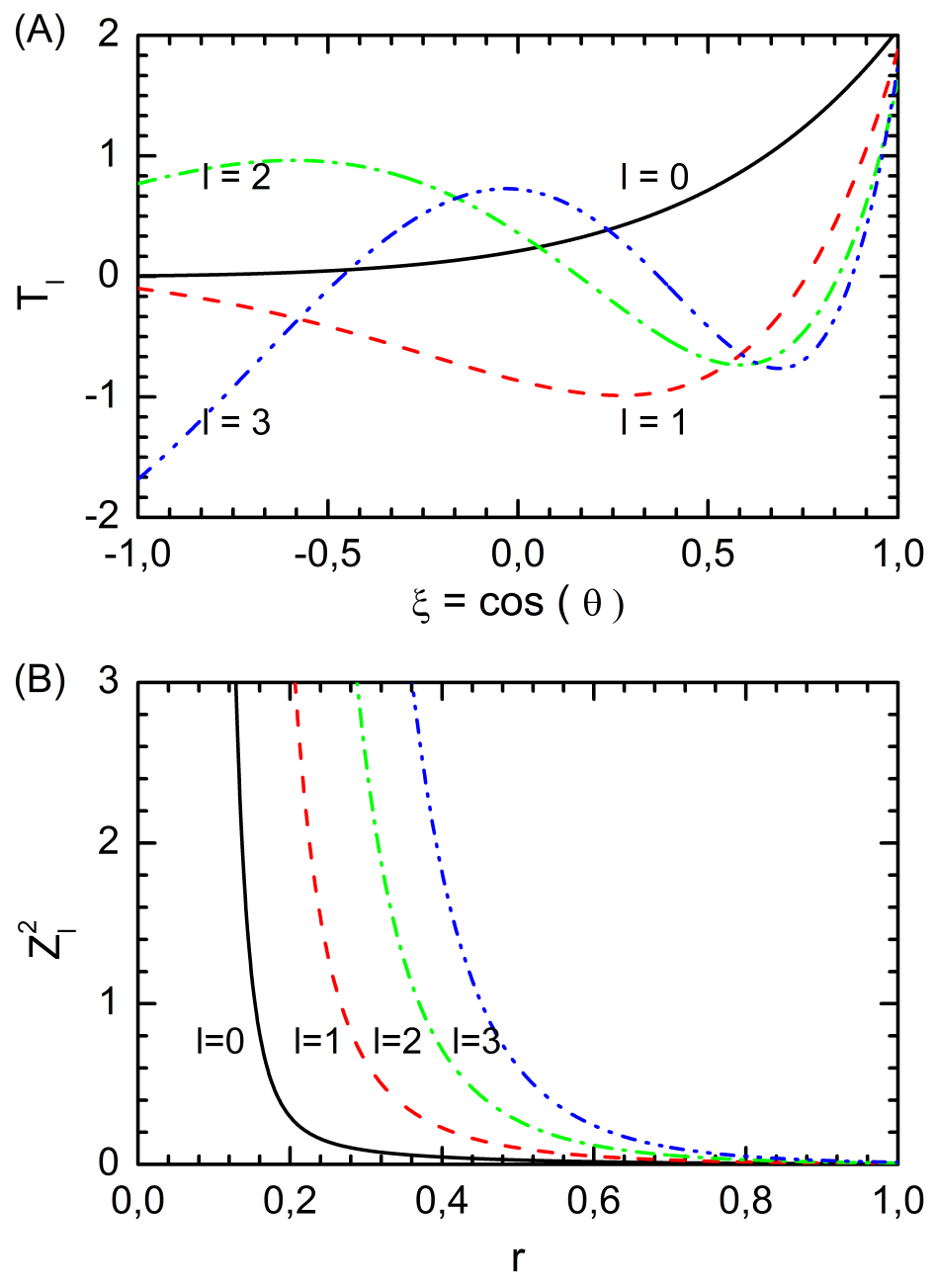
Rysunek 5.7: Zależność wartości własnych λ_l od natężenia pola elektrycznego F

Na rysunku 5.7 przedstawiono zależność wartości własnych λ_l od parametru F opisującego pole elektryczne. Wartości te otrzymano stosując algorytm QR [71] rozwiązania zagadnienia własnego dla macierzy trójdiagonalnych (5.6).

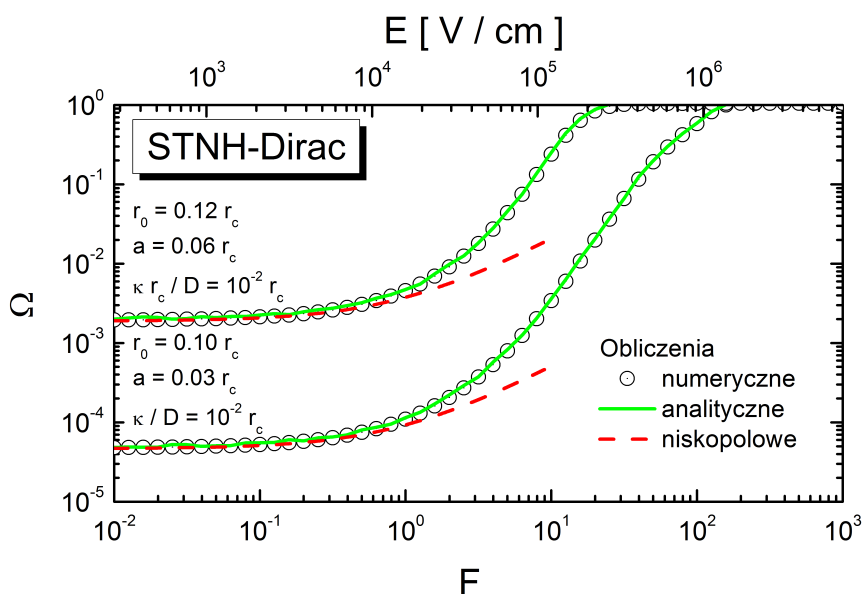
Rysunek (5.8) w części (A) zawiera wykres zależności funkcji $T_l(\xi)$ od wartości parametru $\xi = \cos(\theta)$, natomiast w części (B) rysunku — zależność funkcji $Z_l^2(r)$ od odległości r . Przedstawione funkcje obliczono dla wartości parametru $F = 10$.

W celu oszacowania błędu całkowania numerycznego, na rysunku 5.9 porównano wartości funkcji prawdopodobieństwa dysocjacji $\Omega(F)$, uzyskane na podstawie całkowania numerycznego funkcji (4.72) po rozkładzie par pierwotnych, danym rozkładem delta Diraca (5.2) (kółka), z wyrażeniem analitycznym (4.74) (linie ciągłe). Obliczenia przeprowadzono dla dwóch różnych zestawów parametrów r_0 , a i $\frac{\kappa}{D}$ ($r_0 = 0.10r_c$, $a = 0.03r_c$, $\frac{\kappa r_c}{D} = 10^{-2}$ i $r_0 = 0.12r_c$, $a = 0.06r_c$, $\frac{\kappa r_c}{D} = 10^{-2}$). Krzywą przerywaną na rysunku oznaczono wyniki uzyskane z wykorzystaniem rozwinięcia funkcji $\mathfrak{R}(r, \xi)$ w szereg dla niskich pól elektrycznych (patrz wzór (4.67)). Powyższe porównanie pokazuje, iż użyte metody są zbieżne i obarczone kilkuprocentowym błędem.

Na rysunku 5.10 zaprezentowano charakterystyki polowe prawdopodobieństwa dysocjacji Ω , uzyskane na gruncie modelu STNH, z rozkładem par pierwotnych danym funkcją delta Diraca. Przyjęto, że początkowa odległość separacji par pierwotnych wynosi $r_0 = 0.1r_c$. Prezentowane charakterystyki

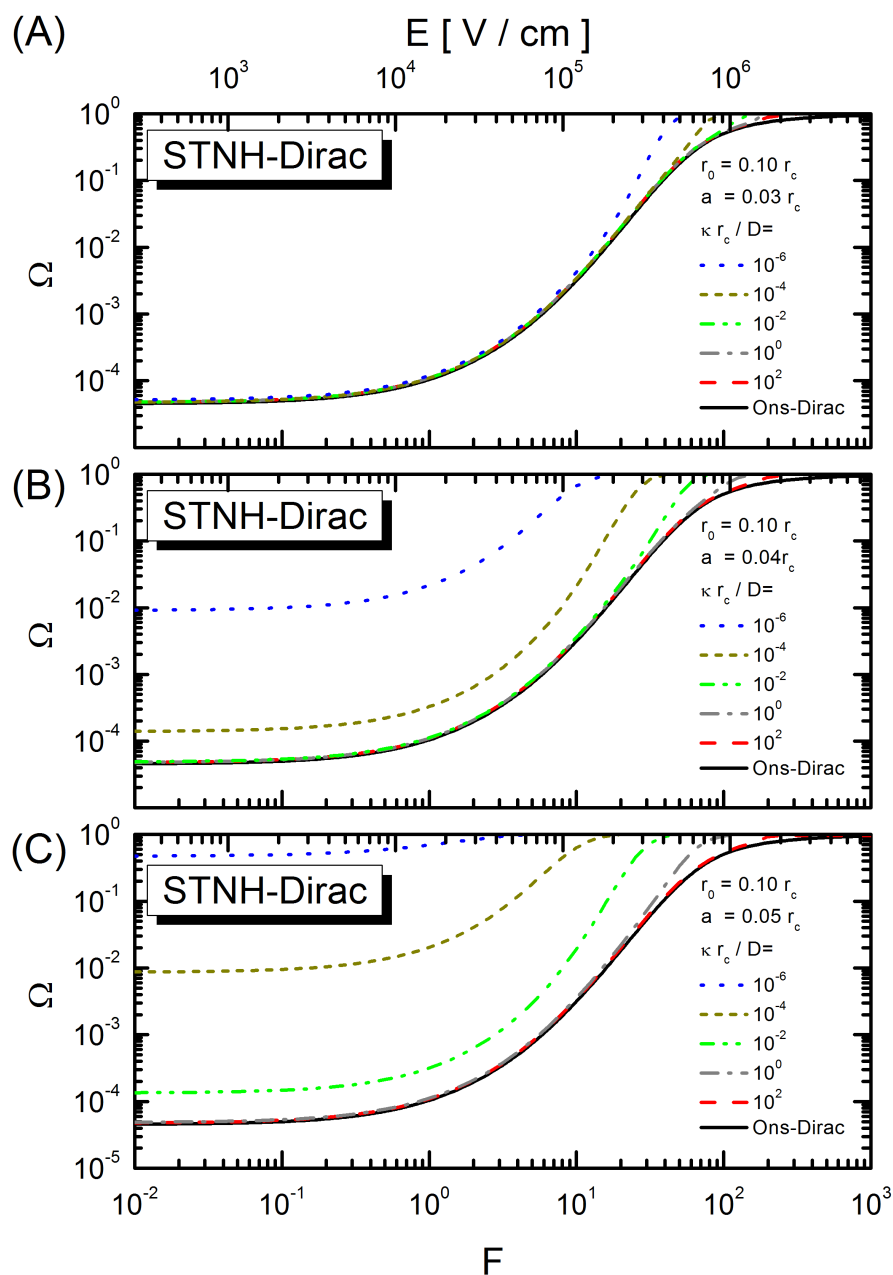


Rysunek 5.8: Wykresy kilku pierwszych ($l = 0, 1, 2, 3$) funkcji $T_l(\xi)$ (część A) oraz $Z_l^2(r)$ (część B). Obliczenia przeprowadzono przyjmując $F = 10$

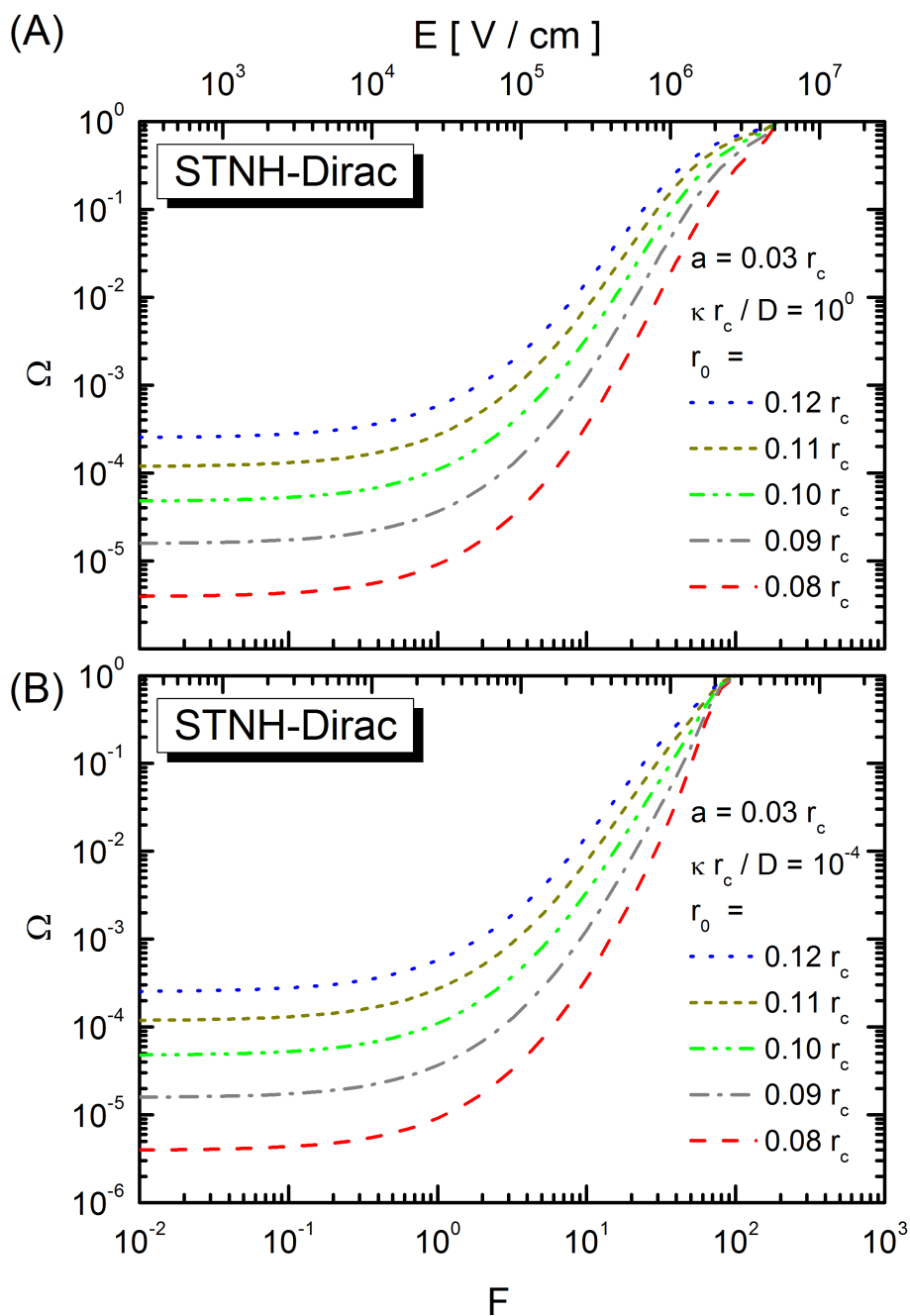


Rysunek 5.9: Porównanie charakterystyk polowych prawdopodobieństwa dysocjacji Ω otrzymanych na podstawie wzoru analitycznego (4.74) (linie ciągłe) oraz całkowania numerycznego wyrażenia (4.72) (kółka) dla modelu STNH-Dirac. Krzywą przerywaną naniesiono wyniki uzyskane na gruncie przybliżenia niskopolowego (4.67)

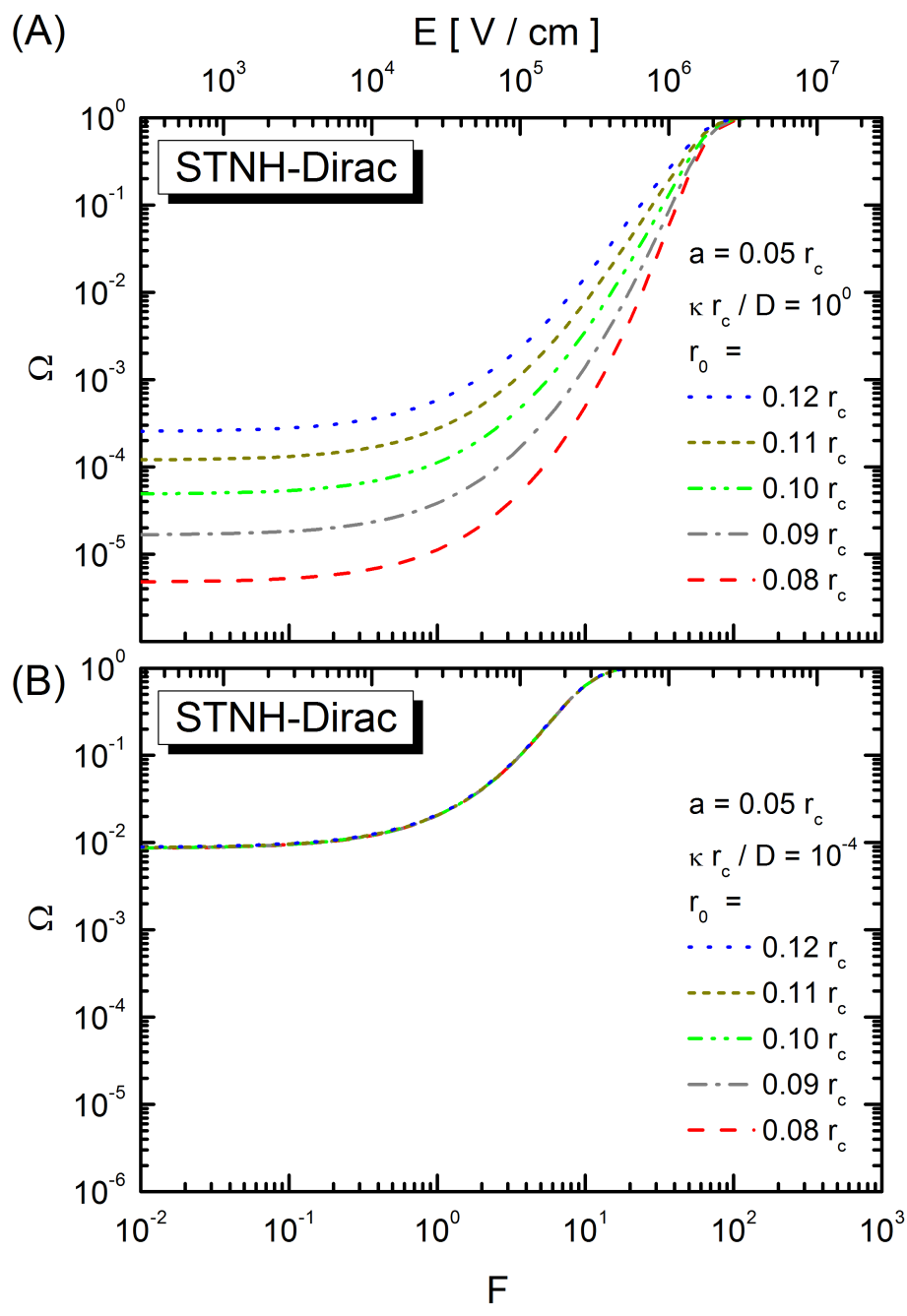
różnią się promieniem sfery (a), na której zachodzi rekombinacja końcowa: $a = 0.03r_c$ (rys. 5.10 A), $a = 0.04r_c$ (rys. 5.10 B) oraz $a = 0.05r_c$ (rys. 5.10 C). Przedstawione krzywe wyznaczono dla różnych wartości parametru $\frac{\kappa r_c}{D}$, opisującego szybkość rekombinacji: od $\frac{\kappa r_c}{D} = 10^{-6}$ do $\frac{\kappa r_c}{D} = 10^2$. Na wykresach naniesiono również krzywe uzyskane z użyciem modelu Ons-Dirac, dla takiej samej odległości początkowej $r_0 = 0.1r_c$. Jak wynika z wykresów, prawdopodobieństwo dysocjacji w silnych polach elektrycznych dąży do jedności, niezależnie od wartości promienia sfery rekombinacji końcowej (a) oraz od wartości parametru szybkości rekombinacji na tejże sferze ($\frac{\kappa r_c}{D}$). W zakresie niskich pól elektrycznych, zależność prawdopodobieństwa dysocjacji od ich natężeń jest słaba, natomiast silnie zależy od promienia a oraz parametru $\frac{\kappa r_c}{D}$. W przypadku małych promieni a , wpływ szybkości rekombinacji na omawiane charakterystyki jest niewielki, ale staje się coraz bardziej widoczny dla większych promieni a . W szczególności, prawdopodobieństwo dysocjacji rośnie w zakresie niskich pól elektrycznych, gdy szybkość rekombinacji maleje. Na prezentowanych wykresach można także zauważyć, iż wraz



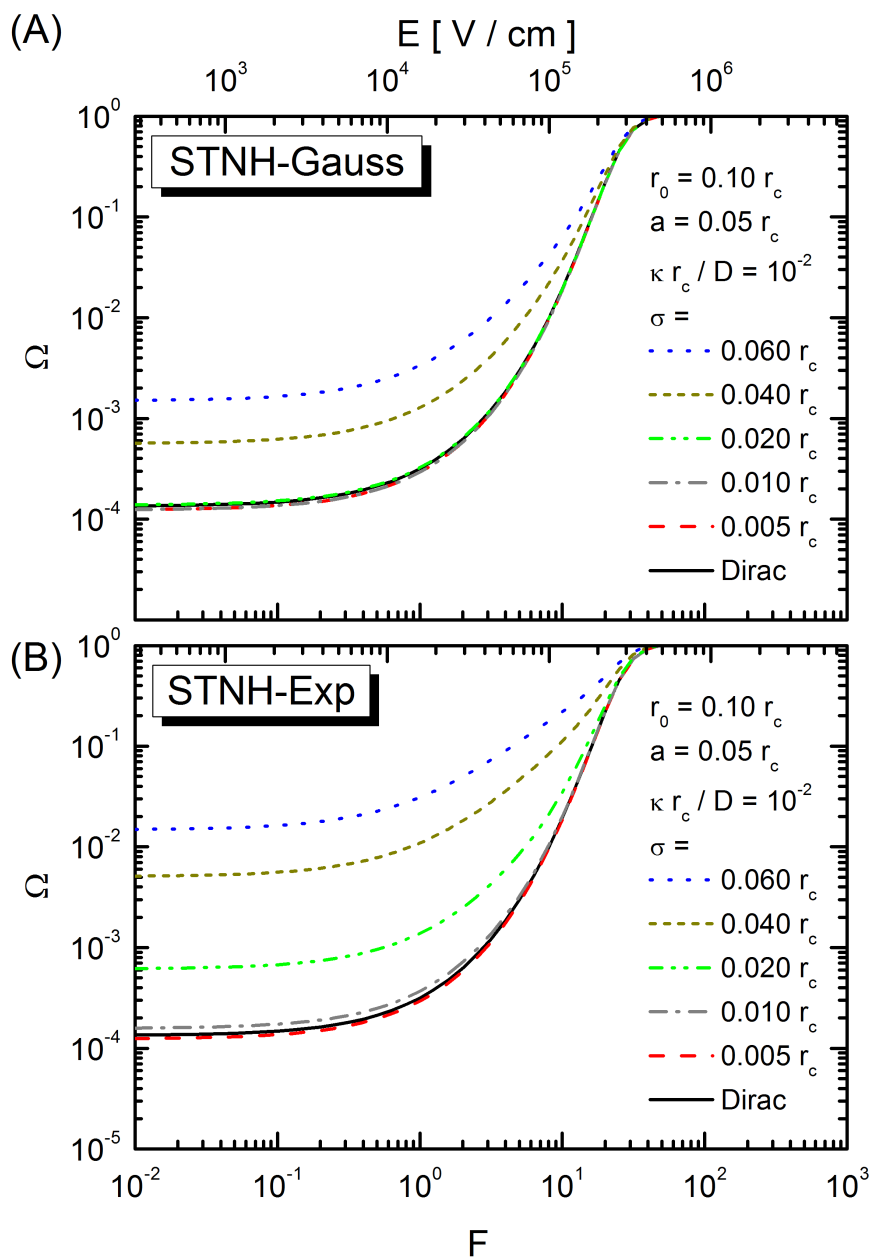
Rysunek 5.10: Charakterystyki polowe prawdopodobieństwa dysocjacji Ω uzyskane dla modelu STNH-Dirac. Krzywe obliczono dla różnych szybkości rekombinacji końcowej $\frac{\kappa r_c}{D}$ i promieni sfery rekombinacji: $a = 0.03r_c$ (część A), $a = 0.04r_c$ (część B), $a = 0.05r_c$ (część C). Przyjęto, że początkowa odległość między nośnikami wynosi $r_0 = 0.1r_c$



Rysunek 5.11: Charakterystyki polowe uzyskane na gruncie modelu STNH-Dirac, dla różnych odległości r_0 . Przyjęto, że promień sfery rekombinacji wynosi $a = 0.03r_c$, natomiast szybkość rekombinacji $\frac{\kappa r_c}{D} = 1$ (część A) oraz $\frac{\kappa r_c}{D} = 10^{-4}$ (część B)



Rysunek 5.12: Charakterystyki polowe uzyskane na gruncie modelu STNH-Dirac dla różnych odległości r_0 . Przyjęto $a = 0.05r_c$ oraz $\frac{\kappa r_c}{D} = 1$ (część A), $\frac{\kappa r_c}{D} = 10^{-4}$ (część B)



Rysunek 5.13: Wykresy zależności prawdopodobieństwa Ω od natężenia pola elektrycznego: model STNH-Gauss (część A) oraz STNH-Exp (część B). Obliczenia przeprowadzono przy różnych szerokościach rozkładu par σ . Przyjęto, iż maksimum rozkładu znajduje się w punkcie $r_0 = 0.1r_c$ oraz że $a = 0.05r_c$, $\frac{\kappa r_c}{D} = 10^{-2}$. Linia ciągłą naniesiono krzywą obliczoną na podstawie modelu STNH-Dirac dla takich samych wartości parametrów

ze wzrostem szybkości rekombinacji, krzywe opisujące prawdopodobieństwo dysocjacji, uzyskane na gruncie modelu STNH-Dirac, przybliżają się do krzywej wykreślonej z wykorzystaniem modelu Ons-Dirac. Przedstawione wyniki potwierdzają, że model Onsagera może być traktowany jako graniczny przypadek modelu STNH, gdy promień rekombinacji maleje do zera, a szybkość rekombinacji końcowej dąży do nieskończoności.

Krzywe widoczne na rysunkach 5.11 i 5.12 przedstawiają z kolei charakterystyki polowe prawdopodobieństwa dysocjacji Ω , uzyskane dla modelu STNH-Dirac, dla różnych wartości r_0 . Krzywe te zostały obliczone dla różnych wartości promienia sfery rekombinacji a oraz parametru $\frac{\kappa r_c}{D}$. Wykresy pokazują, iż w przypadku, gdy promień sfery rekombinacji jest duży a szybkość rekombinacji jest mała, prawdopodobieństwo dysocjacji słabo zależy od początkowej odległości między nośnikami ładunku r_0 . Parametr r_0 odgrywa większą rolę, gdy sfera rekombinacji jest mała, to jest w warunkach zbliżonych do modelu Ons-Dirac.

Rysunek 5.13 przedstawia charakterystyki polowe prawdopodobieństwa dysocjacji dla modelu STNH, przy gaussowskim (część A) oraz wykładniczym (część B) rozkładzie par pierwotnych oraz przy różnych szerokościach σ rozkładu par. Przyjęto, że maksimum rozkładu znajduje się w odległości $r_0 = 0.1r_c$, a promień sfery rekombinacji wynosi $a = 0.05r_c$ oraz parametr $\frac{\kappa r_c}{D} = 10^{-2}$. Na rysunku naniesiono również krzywe wyznaczone dla modelu STNH-Dirac przy założeniu, iż parametry te mają odpowiednio wartości: $r_0 = 0.1r_c$, $a = 0.05r_c$ oraz $\frac{\kappa r_c}{D} = 10^{-2}$. Jak wynika z wykresów, gdy szerokość rozkładu maleje, krzywe zbliżają się do ich odpowiedników obliczonych na gruncie modelu STNH-Dirac. Ponadto, charakterystyki zachowują się podobnie do uzyskanych z wykorzystaniem formalizmu Ons-Gauss lub Ons-Exp. Obserwuje się tutaj znacznie większy wpływ szerokości rozkładu wykładniczego na całkowite prawdopodobieństwo dysocjacji niż w przypadku rozkładu Gaussa.

5.4 Modele stochastyczne w sieci regularnej

Jak opisano w punkcie 4.3.5, w przypadku stochastycznych modeli dyfuzji, niezbędne jest przeprowadzenie obliczeń z wykorzystaniem metody Monte Carlo (MC). W tego typu modelach dyfuzji ruch nośników ładunku opisany jest bowiem poprzez prawdopodobieństwo przeskoku ze stanu zlokalizowanego na molekuł i , do stanu zlokalizowanego na molekuł j (por. rysunek 4.6).

W celu określenia ruchu nośnika w ośrodku, uwzględnia się wszystkie możliwe węzły sieci, które znajdują się w sferze o zadanym promieniu R_{hop}

na które ów nośnik może przeskoczyć z miejsca i . Następnie oblicza się dystrybuantę opisującą rozkład prawdopodobieństwa przeskoku z miejsca i do miejsca j , znajdującego się wewnątrz rozpatrywanej sfery. Dystrybuantę konstruuje się jako sumę prawdopodobieństw $\mathfrak{P}_{i,j}$ przeskoku nośnika z węzła i na j . Pozwala to na losowe wybieranie jednego z rozpatrywanych węzłów sieci krystalicznej, na który przeskoczy nośnik ładunku. Całą procedurę powtarza się tak długo, aż nośnik ładunku oddali się na nieskończoną odległość lub zrekombinuje. Prawdopodobieństwo przeskoku nośnika $\mathfrak{P}_{i,j}$ oblicza się na podstawie wzorów podanych w punkcie 4.3.5.

W omawianym modelu, w celu obliczenia prawdopodobieństwa dysocjacji (\mathfrak{P}) pary e-h o ustalonym promieniu r_0 i ustalonej orientacji w sieci krystalicznej, przeprowadza się określoną liczbę prób separacji tejże pary (N_p), zliczając przy tym próby kończące się dysocjacją (N_d), tj. oddaleniem się nośników ładunku na nieskończenie dużą odległość. Wówczas prawdopodobieństwo dysocjacji pojedynczej pary e-h wyznaczamy według wzoru:

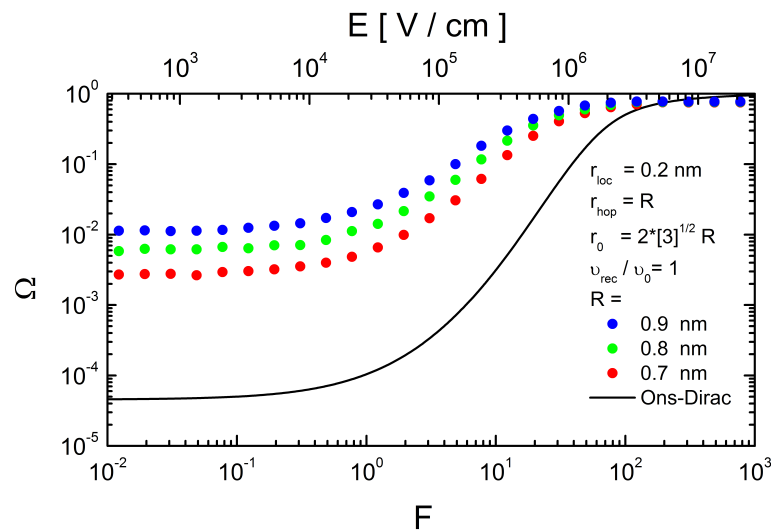
$$\mathfrak{P} = \frac{N_d}{N_p}. \quad (5.7)$$

Ze względu na ograniczone możliwości komputerów w obliczeniach zakłada się, że akt dysocjacji pary e-h kończy się sukcesem, gdy odległość między nośnikami osiąga z góry ustaloną wartość r_{max} . W przypadku nośników ładunku oddziałujących ze sobą siłami kulombowskimi, ze względu na ich dalekozasięgowy charakter, odległość r_{max} powinna być jak największa. W niniejszej rozprawie przyjęto $r_{max} = 400R$ (R jest odległością między węzłami regularnej sieci krystalicznej).

W celu uzyskania całkowitego prawdopodobieństwa dysocjacji Ω należy przeprowadzić uśrednianie po rozkładzie par pierwotnych. W przypadku sieci dyskretnej, nośniki ładunku mogą być zlokalizowane tylko w węzłach sieci krystalicznej. Oznacza to, że funkcja rozkładu par wyrażona jest poprzez rozkład dyskretny, a nie ciągły — jak w przypadku modeli Onsagera i STNH. Podobnie jak w przypadku formalizmów Onsagera i STNH, w prezentowanej rozprawie założono sferyczną symetrię początkowego rozkładu par e-h.

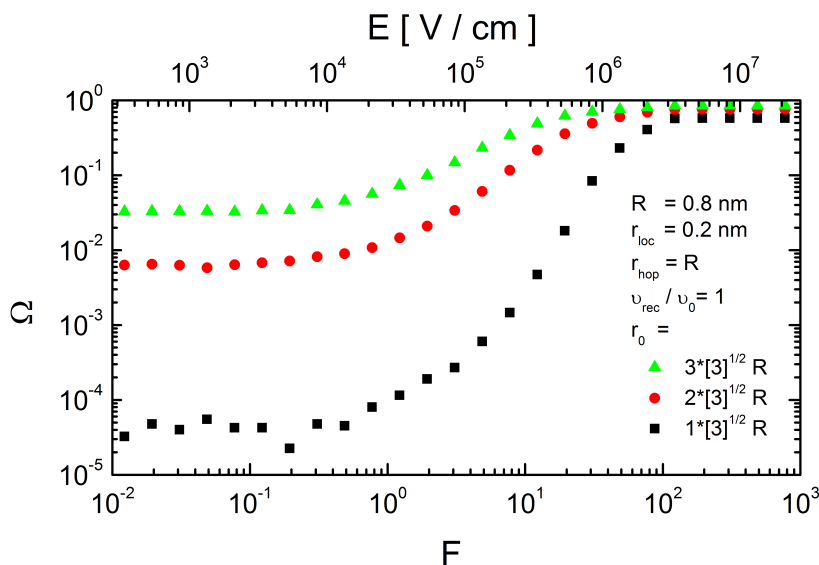
Na rysunku 5.14 przedstawiono zależność prawdopodobieństwa dysocjacji Ω od natężenia pola elektrycznego, wyznaczoną metodą symulacji Monte Carlo, gdy prawdopodobieństwo przeskoku nośnika ładunku między stanami zlokalizowanymi opisane jest wzorem Millera-Abrahamsa (4.75). W obliczeniach założono, że dopuszczalne są jedynie przeskoki nośników ładunku do najbliższych sąsiadów w sieci regularnej, o odległości międzywęzłowej R . Oznacza to, że nośniki ładunku w pojedynczym przeskoku mogą przemieszczać się na odległość jednej odległości międzywęzłowej, czemu odpowiada





Rysunek 5.14: Wykresy zależności prawdopodobieństwa dysocjacji Ω od natężenia pola elektrycznego par e-h w dyskretnej sieci regularnej, na podstawie symulacji Monte Carlo. Obliczenia przeprowadzono dla różnych odległości między węzłami sieci R . Dla porównania, linią ciągłą zaznaczono krzywą, obliczoną na gruncie modelu Ons-Dirac z parametrem $r_0 = 0.11r_c$

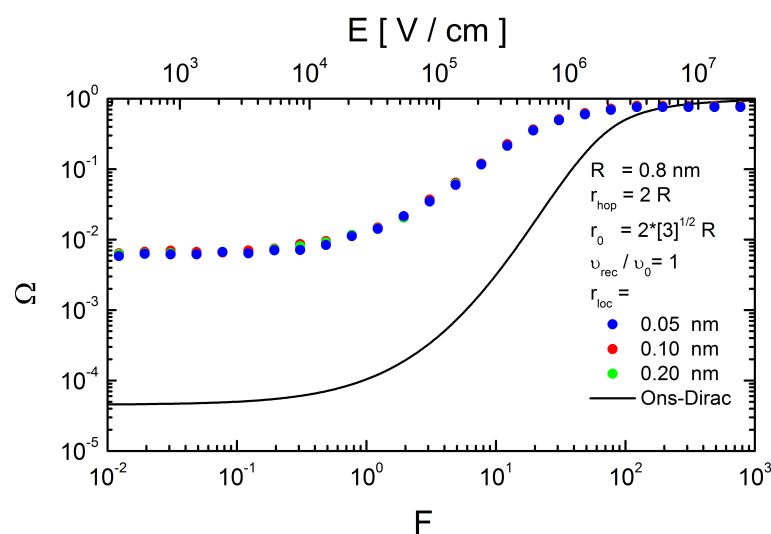
zasiegi hoppingu $r_{hop} = R$. W prezentowanych wynikach uwzględniono skończoną szybkość rekombinacji końcowej, wyrażając ją poprzez parametr ν_{rec} , opisujący czynnik częstotliwościowy dla przeskoku nośnika do centrum rekombinacji. W obliczeniach przyjęto, że $\nu_{rec} = \nu_0$ oraz założono, że promień lokalizacji funkcji falowej nośnika ładunku wynosi $r_{loc} = 0.2 \text{ nm}$. Założono ponadto, iż początkowo nośniki ładunku były rozdzielone na odległość $r_0 = 2\sqrt{3}R$, to jest znajdowały się w wierzchołkach sześciangu o krawędzi równej dwóm odległościom międzywęzłowym $2R$. Na rysunku 5.14 linią ciągłą naniesiono również krzywą uzyskaną na gruncie modelu Ons-Dirac, z promieniem $r_0 = 0.11r_c$ odpowiadającym odległości początkowej między nośnikami pary e-h w metodzie MC, gdy $R = 0.6 \text{ nm}$. Z omawianego rysunku wynika, iż przy silnych polach elektrycznych wartość prawdopodobieństwa dysocjacji dąży do jedności, niezależnie od odległości między węzłami sieci. Natomiast w przypadku słabych pól, prawdopodobieństwo dysocjacji jest prawie stałe i tym mniejsze, im odległość między węzłami sieci jest mniejsza. Widoczne jest również, że wraz ze zmniejszaniem odległości międzywęzłowej R , krzywe uzyskane w wyniku symulacji MC zблиżają się do krzywej reprezentującej formalizm Onsagera dla ośrodka ciągłego.



Rysunek 5.15: Zależności polowe prawdopodobieństwa dysocjacji Ω , uzyskane metodą MC w przypadku dysocjacji par e-h w sieci regularnej. Krzywe odpowiadają różnym odległościom początkowym r_0 między nośnikami ładunku

Rysunek 5.15 przedstawia wpływ odległości początkowej r_0 na przebieg charakterystyk polowych prawdopodobieństwa dysocjacji Ω . Jak widać, wraz ze zwiększaniem się odległości r_0 prawdopodobieństwo dysocjacji wzrasta w zakresie małych natężeń pola elektrycznego. Natomiast w wysokich polach elektrycznych, prawdopodobieństwo to dąży do jedności tym szybciej, im mniejsza jest początkowa separacja nośników. Rozrzut wyników w zakresie niskopolowym jest rezultatem błędów numerycznych, wynikających ze zbyt małej liczby prób separacji par.

Na rysunku 5.16 przedstawiono wpływ wartości parametru $r_{loc} = \frac{1}{\gamma}$, opisującego promień lokalizacji funkcji falowej elektronu, na charakterystyki polowe całkowitego prawdopodobieństwa dysocjacji Ω . Krzywe uzyskano metodą symulacji Monte Carlo, z uwzględnieniem skończonej szybkości rekombinacji końcowej. W obliczeniach założono, że możliwe są przeskoki nośnika ładunku do molekuł znajdujących się w odległości nie większej niż dwie stałe sieciowe, to jest zasięg przeskoku $r_{hop} = 2R$ oraz częstotliwość rekombinacji końcowej równą częstotliwości przeskoku w obrębie próbki ($\nu_{rec} = \nu_0$). Przyjęto także, typową dla materiałów molekularnych, wartość promienia lokalizacji r_{loc} : od $r_{loc} = 0.05 \text{ nm}$ do $r_{loc} = 0.2 \text{ nm}$ [68, 72–74] oraz odległość między węzłami sieci $R = 0.8 \text{ nm}$. Na podstawie rysunku można wnioskować,

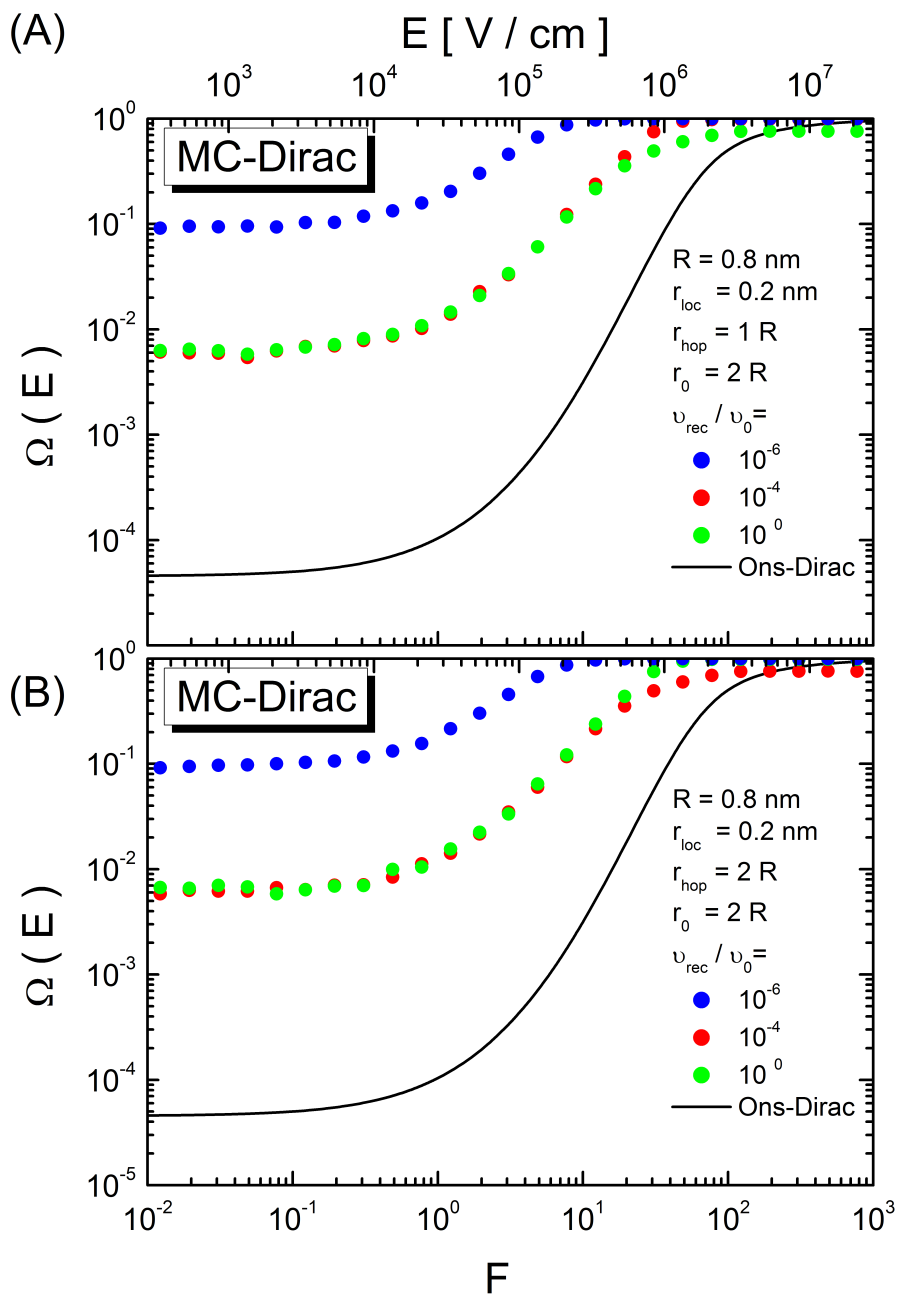


Rysunek 5.16: Charakterystyki polowe prawdopodobieństwa dysocjacji Ω uzyskane metodą symulacji MC w sieci dyskretnej. Krzywe obliczono dla różnych wartości promienia lokalizacji r_{loc}

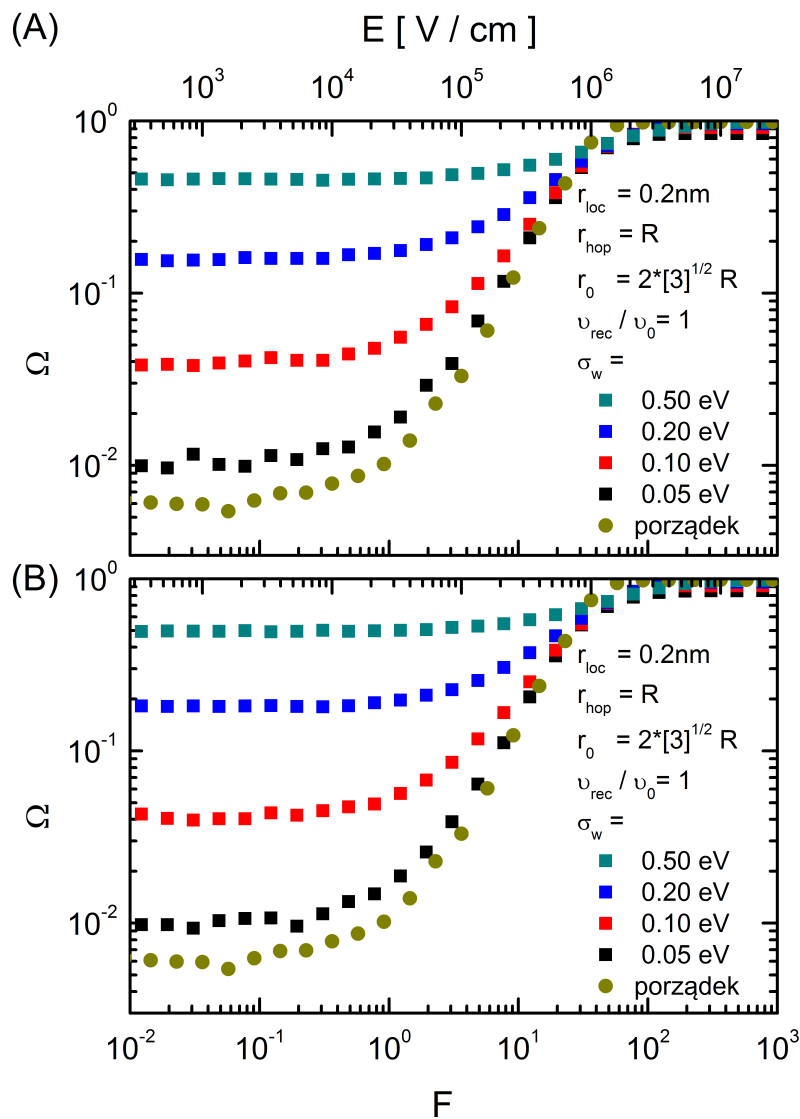
iż w podanym zakresie natężenia pola charakterystyki słabo zależą od promienia lokalizacji elektronu w kryształach. Wniosek taki wydaje się być poprawny, gdyż w przypadku materiałów molekularnych promień lokalizacji nośników ładunku jest zazwyczaj mniejszy niż rozmiary pojedynczej molekuly.

Rysunek 5.17 przedstawia zależność prawdopodobieństwa dysocjacji Ω od natężenia pola elektrycznego, dla różnych wartości stosunku $\frac{v_{rec}}{v_0}$ oraz dla różnych zasięgów przeskoku ($r_{hop} = R$ i $r_{hop} = 2R$). W obliczeniach przyjęto, że nośniki ładunku poruszają się w sieci regularnej, o odległości międzywęzłowej $R = 0.8 \text{ nm}$. Jak wynika z rysunku, w zakresie wysokich pól prawdopodobieństwo dysocjacji dąży do jedności, niezależnie od wartości $\frac{v_{rec}}{v_0}$ oraz od zasięgu pojedynczego przeskoku (r_{hop}). W zakresie niskopolewym, prawdopodobieństwo Ω słabo zależy od natężenia pola elektrycznego, natomiast jest silnie zależne od wartości stosunku $\frac{v_{rec}}{v_0}$ — jego spadek powoduje wzrost wartości Ω . Zgodnie z rysunkiem 5.17, wpływ zasięgu przeskoku r_{hop} na charakterystyki polowe (w badanym zakresie wartości parametrów) jest niewielki, co pozwala ograniczyć dalsze rozważania do przeskoczków nośnika ładunku jedynie między najbliższymi sąsiadami.

Na rysunku 5.18 przedstawiono charakterystyki polowe prawdopodobieństwa dysocjacji, z uwzględnieniem nieporządku energetycznego poziomów elektronowych, zlokalizowanych na molekule (patrz wzór (4.78)). W części



Rysunek 5.17: Charakterystyki polowe prawdopodobieństwa dysocjacji Ω w sieci dyskretnej przy różnych wartościach stosunku $\frac{v_{rec}}{v_0}$ dla maksymalnego zasięgu hoppingu $r_{hop} = R$ (część A) oraz $r_{hop} = 2R$ (część B)



Rysunek 5.18: Krzywe obrazujące wpływ rozmycia poziomów energetycznych na charakterystyki polowe prawdopodobieństwa dysocjacji Ω w regularnej sieci dyskretnej. W części (A) przedstawiono wyniki dla różnych szerokości (σ_w) rozkładu Gaussa poziomów energetycznych, w części (B) — analogiczne wyniki dla rozkładu wykładniczego. Kółkami zaznaczono krzywą w przypadku ośrodka, w którym nie występuje energetyczne rozmycie poziomów elektronowych

(A) pokazano charakterystyki w przypadku gaussowskiego rozmycia poziomów energetycznych, natomiast w części (B) — w przypadku rozmycia wykładniczego. Uzyskane charakterystyki obliczono przy różnych szerokościach σ_w tychże rozkładów przy założeniu, iż nośnik może przeskakiwać jedynie pomiędzy najbliższymi sąsiadami w sieci krystalicznej o odległości międzywęzłowej $R = 0.8 \text{ nm}$, przy czym parametr rekombinacji końcowej $\nu_{rec} = \nu_0$. Z przebiegu charakterystyk wynika, że prawdopodobieństwo rozdziału par e-h wzrasta wraz ze zwiększaniem się szerokości rozkładu. Ów wzrost widoczny jest jedynie w zakresie słabych pól elektrycznych.

Na rysunkach 5.19 - 5.22 przedstawiono wpływ anizotropii funkcji falowej nośnika ładunku na charakterystyki polowe prawdopodobieństwa dysocjacji Ω . Charakterystyki obliczono na podstawie wzoru (4.80), przy założeniu, że możliwe są wyłącznie przeskoki pomiędzy najbliższymi sąsiadami, $r_{hop} = R$. Przyjęto także, iż częstotliwość przeskoku pomiędzy sąsiednimi węzłami sieci w objętości jest równa częstotliwości rekombinacji końcowej ($\nu_0 = \nu_{rec}$) oraz że początkowa odległość między nośnikami ładunku $r_0 = 2\sqrt{3}R$, przy sferycznej symetrii początkowego rozkładu par e-h.

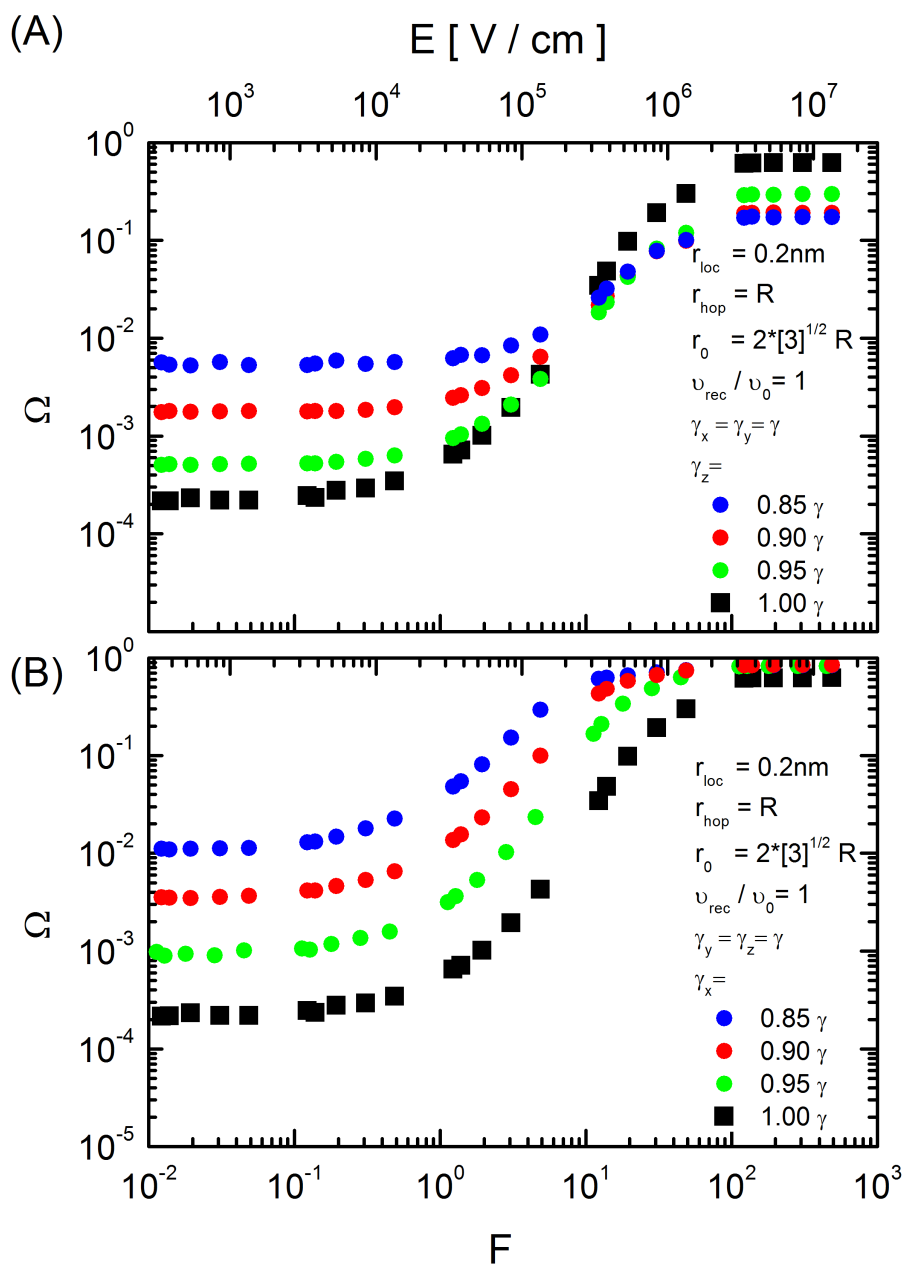
Na rysunku 5.19 pokazano charakterystyki polowe prawdopodobieństwa dysocjacji Ω w przypadku sieci krystalicznej, w której promień lokalizacji jest większy w wybranym kierunku, aniżeli w dwóch pozostałych kierunkach, co odpowiada występowaniu kolumn przewodzących w ośrodku. W części (A) rysunku przyjęto, iż kolumny te są równoległe do kierunku natężenia pola elektrycznego, natomiast w części (B) — prostopadłe do linii tegoż pola. Obliczenia przeprowadzono dla różnych stopni anizotropii materiału molekularnego, opisaną parametrem $\vec{\gamma}$. W celu porównania, przy pomocy kwadratów wykreślono analogiczne rezultaty, uzyskane w przypadku ośrodka izotropowego. Przedstawione charakterystyki pokazują, iż wraz ze wzrostem sprężenia w kolumnach (czyli zwiększeniem promienia lokalizacji), czemu odpowiada spadek wartości parametru γ_z lub γ_x w kierunku równoległym do danej kolumny, prawdopodobieństwo dysocjacji par e-h wzrasta w zakresie niskich pól elektrycznych. W zakresie pól wysokich, w przypadku kolumn prostopadłych do pola elektrycznego, prawdopodobieństwo dysocjacji dąży do jedności, zaś w przypadku kolumn równoległych — wartość Ω jest mniejsza niż w ośrodku izotropowym.

Rysunek 5.20 przedstawia połowę zależność prawdopodobieństwa dysocjacji w przypadku monokryształów, w których promień lokalizacji jest mniejszy w wybranym kierunku, to jest gdy w ośrodku występują płaszczyzny przewodzące. Część (A) rysunku dotyczy płaszczyzn równoległych do kierunku pola (wektor natężenia pola elektrycznego leży w płaszczyźnie przewodzącej), zaś część (B) — płaszczyzn doń prostopadłych. Kwadratami zaznaczono charakterystyki uzyskane dla ośrodka izotropowego. Przedstawione

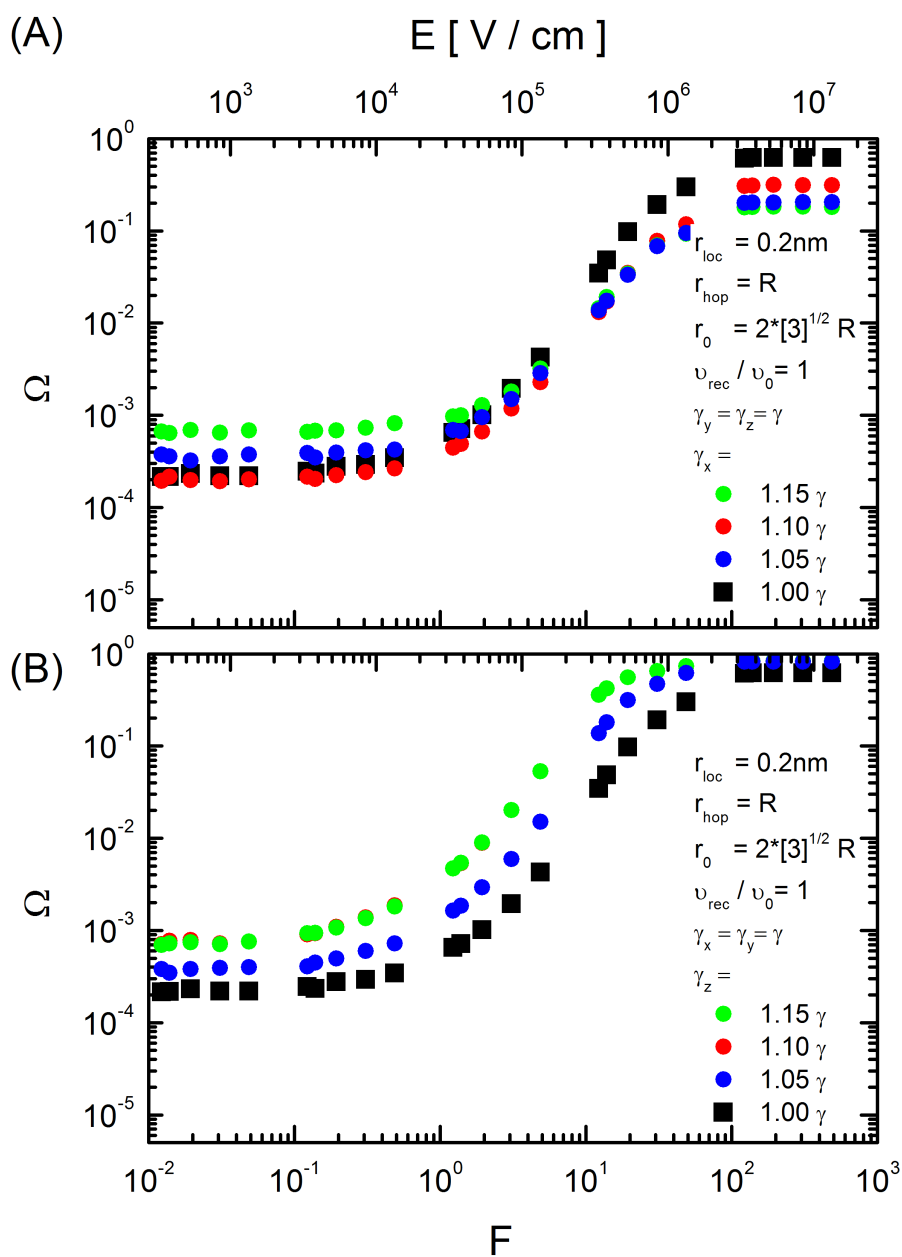
krzywe przebiegają podobnie do charakterystyk z rysunku 5.19, wyznaczonych w przypadku występowania kolumn przewodzących w ośrodku. Należy nadmienić, że wzrost prawdopodobieństwa dysocjacji w niskich polach elektrycznych jest tu zdecydowanie mniejszy niż w monokryształach zawierających kolumny przewodzące.

Rysunek 5.21 przedstawia z kolei charakterystyki polowe prawdopodobieństwa dysocjacji dla układu polikrystalicznego, składającego się z krystalitów o przypadkowej orientacji przestrzennej, przy czym każdy z tychże krystalitów charakteryzuje się siecią regularną, w której występują kolumny łatwej dysocjacji. W obliczeniach przeprowadzono uśrednianie po izotropowym rozkładzie orientacji przestrzennej krystalitów. Dla porównania, za pomocą kwadratów naniesiono charakterystyki w przypadku monokryształu z siecią regularną. Jak wynika z rysunku, charakterystyki dążą do jedności w zakresie silnych pól elektrycznych. W słabych polach, prawdopodobieństwo dysocjacji jest niemal stałe i tym większe, im większy jest promień lokalizacji nośnika ładunku w kierunku kolumny przewodzącej, to jest im silniejsze jest sprzężenie molekuł w takiej kolumnie.

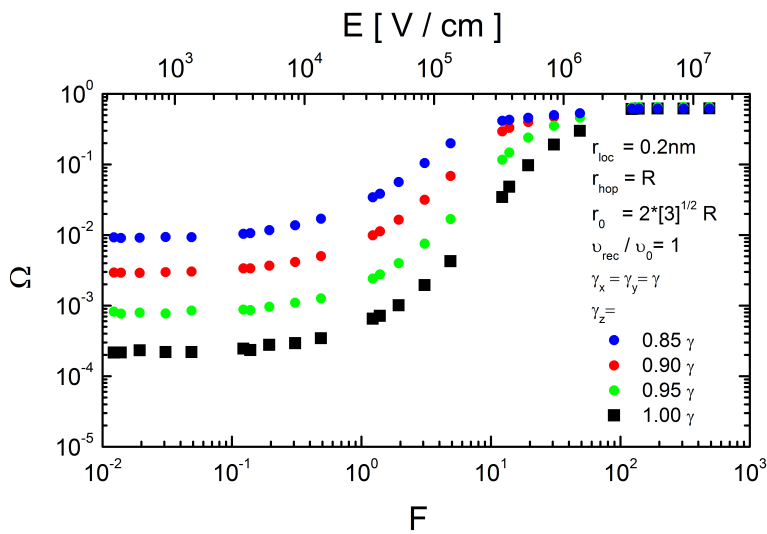
Rysunek 5.22 zawiera analogiczne charakterystyki polowe prawdopodobieństwa Ω , wykreślone dla układu polikrystalicznego, składającego się z krystalitów o wyróżnionych płaszczyznach przewodzących — również tutaj kwadratami zaznaczono wyniki uzyskane w przypadku materiału izotropowego. Z przedstawionych rezultatów wynika wzrost prawdopodobieństwa dysocjacji w słabych polach elektrycznych wraz ze zmniejszaniem się promienia lokalizacji, to jest słabszym sprzężeniem molekuł między płaszczyznami przewodzącymi, czemu odpowiada wzrost wartości parametru γ_z . Ów wzrost jest jednak zdecydowanie mniejszy niż w przypadku analogicznego układu, zawierającego kolumny przewodzące (por. rysunek 5.21).



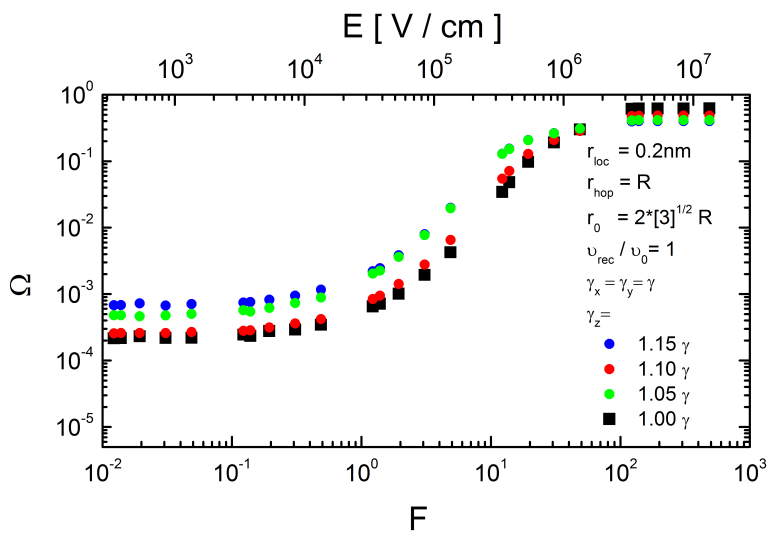
Rysunek 5.19: Charakterystyki polowe prawdopodobieństwa dysocjacji Ω , uzyskane metodą MC dla sieci regularnej z kolumnami łatwej dysocjacji, ustawionymi równolegle (część A) oraz prostopadle (część B) do kierunku natężenia pola elektrycznego. Wektor natężenia pola jest skierowany wzdłuż osi Oz układu współrzędnych



Rysunek 5.20: Charakterystyki polowe prawdopodobieństwa dysocjacji Ω , uzyskane metodą MC dla sieci regularnej z płaszczyznami łatwej dysocjacji, ustawionymi równolegle (część A) oraz prostopadle (część B) do kierunku natężenia pola elektrycznego. Wektor natężenia pola jest równoległy do osi Oz układu współrzędnych



Rysunek 5.21: Polowa zależność prawdopodobieństwa dysocjacji Ω w przypadku ośrodka polikrystalicznego, zawierającego kryształity z kolumnami łatwej dysocjacji



Rysunek 5.22: Polowa zależność prawdopodobieństwa dysocjacji Ω w ośrodku polikrystalicznym, w którym kryształity zawierają płaszczyzny łatwej dysocjacji

Rozdział 6

Analiza danych eksperymentalnych EML

6.1 Pomiary elektromodulowanej fotoluminescencji

Do pomiarów elektromodulowanej fotoluminescencji (EML) wykorzystano metodę zmiennoprądową, w której bada się odpowiedź próbki na przyłożone do jej elektrod sinusoidalnie zmienne pole elektryczne:

$$E(E_0, t) = E_0 \sin(\omega t), \quad (6.1)$$

gdzie $E_0 = \sqrt{2}E_{rms}$ jest amplitudą natężenia pola o częstotliwości $\omega = 2\pi/T$ (T jest okresem zmian). Pole to moduluje natężenie światła emitowanego przez próbkę, które — jako funkcję periodyczną — można rozwinąć w szereg Fouriera:

$$I(E_{rms}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} I_{n\omega}(E_{rms}, t). \quad (6.2)$$

W powyższym wzorze $I_{n\omega}$ jest n -tą składową ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) Fouriera natężenia luminescencji. Składowe szeregu Fouriera wyrażają się poprzez:

$$I_{0\omega}(E_{rms}, t) = \frac{1}{2}B_0(E_{rms}) \quad \text{dla } n=0 \quad (6.3)$$

oraz

$$I_{n\omega}(E_{rms}, t) = A_n(E_{rms}) \sin(n\omega t) + B_n(E_{rms}) \cos(n\omega t) \quad \text{dla } n=1,2,3,\dots \quad (6.4)$$

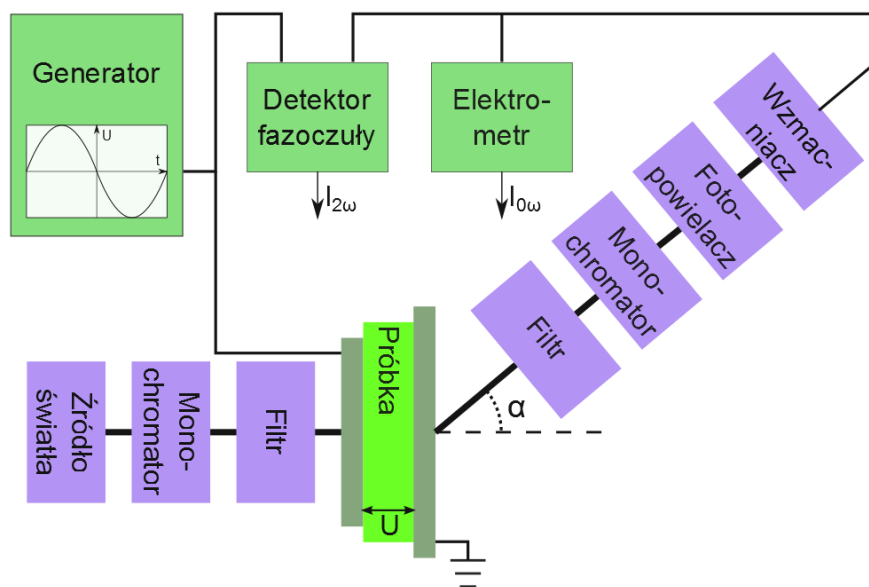
Współczynniki $A_n(E_{rms})$ i $B_n(E_{rms})$ można obliczyć ze wzorów:

$$A_n(E_{rms}) = \frac{\omega}{\pi} \int_{-T/2}^{T/2} I(E_{rms}, t) \sin(n\omega t) dt, \quad (6.5)$$

$$B_n(E_{rms}) = \frac{\omega}{\pi} \int_{-T/2}^{T/2} I(E_{rms}, t) \cos(n\omega t) dt. \quad (6.6)$$

W toku pomiarów rejestruje się składowe $I_{n\omega}(E_{rms}, t)$ odpowiedzi próbki. Stosuje się w tym celu technikę detekcji fazoczułej — ze względu na wysoką czułość, szeroko wykorzystywaną w praktyce laboratoryjnej do rejestracji słabych i silnie zakłóconych sygnałów.

Rysunek 6.1 przedstawia schemat układu pomiarowego stosowanego w badaniach elektromodulacji fotoluminescencji. Źródłem światła o określonej długości fali, pobudzającego do świecenia badaną próbkę, jest lampa rtęciowa lub lampa ksenonowa, zaopatrzona w monochromator oraz — znajdujący się na jego wyjściu — filtr interferencyjny. Tak ukształtowany strumień fotonów kierowany jest na czynną powierzchnię próbki o strukturze sandwiczowej, składającej się z warstwy badanego materiału organicznego, umieszczonej między dwiema półprzezroczystymi elektrodami aluminiowymi. Wywołując elektromodulowaną fotoluminescencję próbki pole elektryczne wytwarza się, przykładając do elektrod sinusoidalnie zmienne napięcie o typowej częstotliwości $\frac{\omega}{2\pi} = 175 \text{ Hz}$. Źródłem napięcia w omawianym układzie jest generator przebiegu sinusoidalnego sterujący wzmacniaczem, umożliwiającym uzyskanie odpowiednio wysokiej, regulowanej wartości skutecznej pola elektrycz-



Rysunek 6.1: Schemat układu pomiarowego do badań elektromodulacji fotoluminescencji

nego w próbce. Światło emitowane przez warstwę organiczną jest — poprzez jedną z elektrod próbki — zbierane za pomocą światłowodu, którego wejście umieszczone jest pod kątem 30° do kierunku padania wiązki wzbudzającej. Opisana konfiguracja ma na celu zminimalizowanie udziału światła wzbudzającego w sygnale EML. Po opuszczeniu światłowodu, sygnał-odpowiedź próbki przepuszczany jest przez układ szklanych filtrów optycznych, którego zadaniem jest wyeliminowanie rozproszonego światła wzbudzającego i — opcjonalnie — kierowany na wejście drugiego monochromatora. Zastosowanie drugiego monochromatora pozwala w omawianym układzie na pomiar sygnału EML przy różnych długościach fal światła, emitowanego przez badany materiał. Ostatnim elementem układu optycznego jest fotopowielacz, którego sygnał prądowy wzmacnia się i zamienia na sygnał napięciowy.

Konstrukcję próbki o strukturze sandwichowej Al/warstwa organiczna/Al przedstawiono na rysunku 6.2. Widoczne na rysunku warstwy wytwarzano techniką naporowywania próżniowego. W pierwszej kolejności, na odpowiednio oczyszczone podłoże kwarcowe nanoszono cienką (o transmisji światła białego około 10%) warstwę aluminium, stanowiącą elektrodę spodnią próbki. Na elektrodzie tej wytwarzano następnie warstwę materiału organicznego o żądanej grubości, z zakresu 50 - 200 nm. Konstrukcję próbki wieńczy elektroda wierzchnia, o transmisji światła około 5%. Pomiaru grubości naporowywanych warstw dokonywano, badając ich profil poprzeczny za pomocą profilometru typu Kła Tencor.

Pomiaru składowej stałej sygnału na wyjściu wzmacniacza sprzężonego z fotopowielaczem, odpowiadającej składowej $I_{0\omega}(E_{rms})$ odpowiedzi próbki, dokonuje się w omawianym układzie przy pomocy elektrometru. Druga harmoniczna składowej zmiennej tegoż sygnału, $I_{2\omega}(E_{rms})$ mierzona jest za pomocą detektora fazoczułego (wzmacniacz lock-in Princeton Applied Research typ 5210). Sygnałem odniesienia dla wzmacniacza lock-in jest napięcie zgodne w fazie z polem elektrycznym, wytwarzanym w próbce. Sygnały z elektrometru i detektora fazoczułego rejestrowano przy pomocy komputera, w przedziałach czasowych od 15 s do 20 min, dokonując od 1000 do 2000 odczytów, które następnie uśredniano.

Sygnał rejestrowany na drugiej harmonicznej przykładanego pola elektrycznego zdefiniowany jest jako:

$$(2\omega) EML = \frac{I_{2\omega}(E_{rms})}{I_{0\omega}(E_{rms})}, \quad (6.7)$$

gdzie $I_{0\omega}(E_{rms})$ i $I_{2\omega}(E_{rms})$ określają odpowiednio wartość składowej stałej oraz wartość skuteczną składowej zmiennej natężenia fotoluminescencji w zmiennym polu elektrycznym. W przypadku symetrycznych próbek jednowarstwowych, składową Fouriera 2ω w zewnętrznym polu elektrycznym

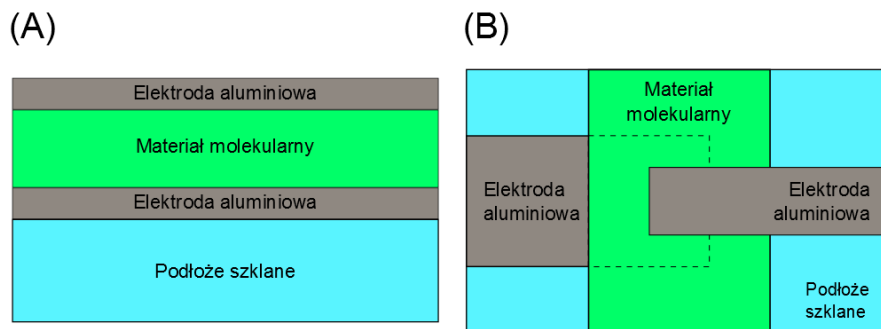
można wyrazić wzorem:

$$I_{2\omega}(t) = B_2(E_{rms}) \cos(2\omega t). \quad (6.8)$$

W przypadku wszystkich pomiarów EML prezentowanych w niniejszej rozprawie, uzyskiwano $B_2(E_{rms}) > 0$. Taka zależność fazowa składowej Fouriera $I_{2\omega}(t)$ odpowiada wygaszaniu fotoluminescencji badanej warstwy. Istotnie, wzrost wartości bezwzględnej natężenia zewnętrznego pola elektrycznego $|E(t)|$ powoduje tutaj spadek natężenia fotoluminescencji $I(t)$. Pomiary elektromodulacyjne przeprowadzane były w temperaturze pokojowej i przy ciśnieniu atmosferycznym. Czułość układu pomiarowego dla sygnałów elektromodulacyjnych wynosiła 10^{-4} .

6.2 Uwagi ogólne o analizie pomiarów EML

W niniejszej rozprawie, zarejestrowane charakterystyki polowe sygnału EML porównano z krzywymi teoretycznymi, uzyskanymi na podstawie modeli dysocjacji par e-h w ośrodku ciągłym oraz symulacji Monte Carlo w regularnej sieci dyskretnej, które zostały opisane w podrozdziale 4.3.



Rysunek 6.2: Przekrój przez wzbudzaną część próbki (część A) oraz schemat próbki stosowanej w pomiarach EML (część B)

Pominięcie w przedkładanych rozważaniach innych mechanizmów elektromodulacji fotoluminescencji wynika z analizy danych doświadczalnych oraz przebiegu samego eksperymentu (patrz [75–77]). Analizowane wyniki dotyczą bowiem emisji globalnej próbek, to jest światła zbieranego z szerokiego zakresu długości fal, w okolicach maksimum widma. Prowadzi to do wzajemnego skompensowania się wzmocnienia i osłabienia intensywności fotoluminescencji, wywołanych przesunięciem (na skali energii) pasm emisji na skutek efektu Starka. Ponadto, charakterystyka połowa sygnału EML w przypadku występowania efektu Starka w ośrodku izotropowym jest funkcją kwadratową natężenia pola elektrycznego, a prezentowane tutaj wyniki doświadczalne znacząco odbiegają od takiej zależności. Prawidłowość ta jest szczególnie dobrze widoczna w przedziale silnych pól elektrycznych. Opisywany w literaturze wpływ efektu Starka na nieradiacyjny, wewnątrzcząsteczkowy zanik stanu wzbudzonego w polu elektrycznym jest zwykle niewielki (poniżej 1%) i — w zależności od badanego układu molekularnego — obserwuje się zarówno wygaszanie, jak i wzmocnienie fotoluminescencji [78], co pozostaje w sprzeczności z analizowanymi w przedkładanej pracy wynikami EML. Rejestrowane sygnały EML były bowiem często na poziomie około 10% i zawsze miały charakter wygaszenia fotoluminescencji. Tak silne wygaszenie fotoluminescencji pozwala również wykluczyć jej ładunkową modulację. Istotnie, dla jej wystąpienia niezbędna jest duża koncentracja ładunków elektrycznych w próbce, co wymaga wydajnego wstrzykiwania nośników z elektrod. Iniekcja nośników do badanych materiałów z elektrod aluminiowych jest jednak słaba, co potwierdza w pełni analiza prądów ciemnych i fotoprądów płynących w takich układach [60, 75, 79–81]. Z kolei wpływ pola elektrycznego na bezpromienisty transfer energii ma szczególne znaczenie jedynie w przypadku molekuł o wyjątkowo dużym, trwałym momencie dipolowym oraz w niskich temperaturach (rzędu kilkudziesięciu kelwinów). Prezentowane rezultaty otrzymano w temperaturze pokojowej, a moment dipolowy badanych molekuł nie jest zbyt duży. Silne wygaszanie fotoluminescencji nie jest więc skutkiem wymienionego wyżej procesu.

Analiza efektu wygaszania fotoluminescencji wymagała obliczenia składowych Fouriera: $I_{0\omega}(E_{rms})$ i $I_{2\omega}(E_{rms})$ natężenia fotoluminescencji $I(E_{rms}, t)$, w zmiennym polu elektrycznym, z zastosowaniem określonego modelu teoretycznego. Zgodnie ze schematem przedstawionym w podrozdziale 4.2 (patrz rysunek 4.2), natężenie światła emitowanego przez izotropową próbkę można wyrazić wzorem:

$$I(E_{rms}, t) = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} [1 - \eta_0 \Omega(|E(E_{rms}, t)|)] I_{ex} \quad (6.9)$$

gdzie I_{ex} jest szybkością wytwarzania stanów wzbudzonych S^* , $\Omega(|E(E_{rms}, t)|)$

jest prawdopodobieństwem dysocjacji pary e-h obliczonym dla konkretnego modelu, η_0 — wydajnością generacji par pierwotnych, a stałe szybkości k_r i k_{nr} charakteryzują odpowiednio zanik promienisty i bezpromienisty stanu emisyjnego S_1 . W obliczeniach przyjęto, że wydajność kreacji par e-h ze stanów wzbudzonych (η_0) nie zależy od pola elektrycznego.

Wstawiając wyrażenie (6.9) do definicji (6.7) mierzonego sygnału, otrzymujemy wzór pozwalający wyznaczyć teoretyczną zależność sygnału $(2\omega)EML$ od natężenia zewnętrznego pola elektrycznego (E_{rms}):

$$(2\omega) EML = \frac{-B_{2\omega}(E_{rms})}{\sqrt{2}(1 - B_{0\omega}(E_{rms}))}. \quad (6.10)$$

W powyższym wzorze składowe $B_{0\omega}(E_{rms})$ i $B_{2\omega}(E_{rms})$:

$$B_{n\omega}(E_{rms}) = \frac{\omega}{\pi} \int_{-T/2}^{T/2} \Omega(|E(E_{rms}, t)|) \cos(n\omega t) dt, \quad (6.11)$$

opisują współczynniki Fouriera ($n = 0, 2$) prawdopodobieństwa Ω dysocjacji par e-h. Współczynniki Fouriera obliczano numerycznie, wykorzystując metodę szybkich transformat Fouriera (FFT) [71].

Celem dopasowania krzywych teoretycznych do wyników doświadczalnych, należało wyznaczyć wartości parametrów, charakterystycznych dla danego modelu. Parametrami dopasowania w modelu Onsagera były η_0 i r_0 . W przypadku modelu STNH zakładano, że wartości parametrów η_0 i r_0 są takie same jak dla modelu Onsagera, a dopasowaniu podlegał parametr $\frac{kT_c}{D}$. W modelu wykorzystującym symulacje Monte Carlo rozpatrywano jedynie przeskoکی nośników ładunku do najbliższych sąsiadów w regularnej sieci krystalicznej. Pozwoliło to ograniczyć liczbę dopasowywanych parametrów do jednego - stosunku częstotliwości rekombinacji do częstotliwości przeskoکی nośników w objętości $\frac{\nu_{rec}}{\nu_0}$. W symulacjach Monte Carlo przyjęto, że odległość między węzłami sieci krystalicznej R jest równa średniej odległości między molekułami w danej sieci krystalicznej. Dane o sieci krystalicznej badanych materiałów zaczerpnięto z literatury.

Zastosowanie modeli STNH i symulacji MC pozwala oszacować wartość szybkości rekombinacji końcowej nośników. W tym celu niezbędna jest znajomość współczynnika dyfuzji D , który może być wyznaczony ze wzoru Einsteina:

$$D = \frac{k_B T \mu}{e}, \quad (6.12)$$

w którym μ oznacza ruchliwość nośników ładunku w ośrodku. W miarę możliwości, dane o ruchliwości nośników ładunku także zapożyczono z literatury, przy czym była ona zwykle wyznaczona metodą pomiaru czasu przelotu. W

przedstawionych rozważaniach zakładano niezależność ruchliwości nośników ładunku od natężenia pola elektrycznego, co w układach nieuporządkowanych nie zawsze jest spełnione [82]. Założenie stałej ruchliwości jest jednak wymagane przy stosowaniu formalizmu modeli Onsagera i STNH.

W przypadku ruchu dyfuzyjnego w regularnej sieci dyskretnej, przy uwzględnieniu wyłącznie najbliższych sąsiadów, współczynnik dyfuzji nośników można opisać wzorem:

$$D = \frac{1}{6} R^2 \nu_0 \exp[-2\gamma R], \quad (6.13)$$

a szybkość ich rekombinacji końcowej wyrazić jako

$$\kappa = R \nu_{rec} \exp[-2\gamma R]. \quad (6.14)$$

W powyższych wzorach ν_0 oznacza częstotliwość (tzw. czynnik częstotliwościowy) przeskoku nośnika ładunku pomiędzy sąsiednimi molekułami w objętości, ν_{rec} — częstotliwość (czynnik częstotliwościowy) rekombinacji nośników ładunku, a R — odległość między węzłami sieci. Wzory (6.13) i (6.14) pozwalają powiązać parametr $\frac{\kappa r_c}{D}$, opisujący rekombinację końcową w modelu STNH, z odpowiednim parametrem $\frac{\nu_{rec}}{\nu_0}$, występującym w metodzie symulacji Monte Carlo:

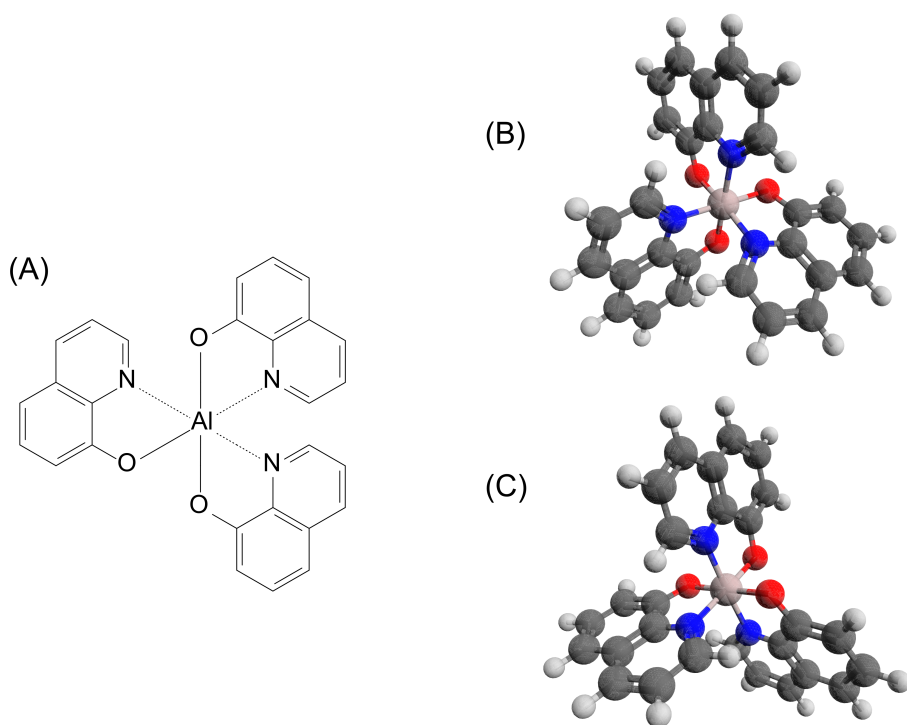
$$\frac{\kappa r_c}{D} = \frac{6 r_c \nu_{rec}}{R \nu_0}. \quad (6.15)$$

W następnych podrozdziałach opisano wyniki analizy danych eksperymentalnych EML, otrzymanych dla kilku wybranych materiałów molekularnych.

6.3 Kompleks glinu i hydroksychinoliny Alq₃

Pierwsze z prezentowanych wyników doświadczalnych dotyczą chinolowego kompleksu glinu Alq₃ o wzorze półstrukturalnym przedstawionym na rysunku 6.3. Kompleks ten jest powszechnie wykorzystywany jako emiter fluorescencyjny w organicznych diodach elektroluminescencyjnych [83–86]. Niestety, kompleksy Alq₃ w obecności tlenu oraz w środowisku wilgotnym ulegają degradacji [87, 88], co przyczynia się do pogorszenia parametrów urządzeń, wytwarzanych z ich wykorzystaniem.

Molekuła Alq₃ składa się z centralnie położonego atomu glinu, do którego poprzez atomy tlenu dołączone są ligandy chinolinowe. Molekuły Alq₃ występują w dwóch różnych konformacjach: *meridional* (*mer*) i *facial* (*fac*). W formie *fac* ligandy są ustawione w taki sposób, aby naprzeciw atomu tlenu znajdował się zawsze atom azotu (rysunek 6.3 B), natomiast w fazie *mer* — naprzeciw jednego z atomów tlenu znajduje się inny atom tlenu (rysunek

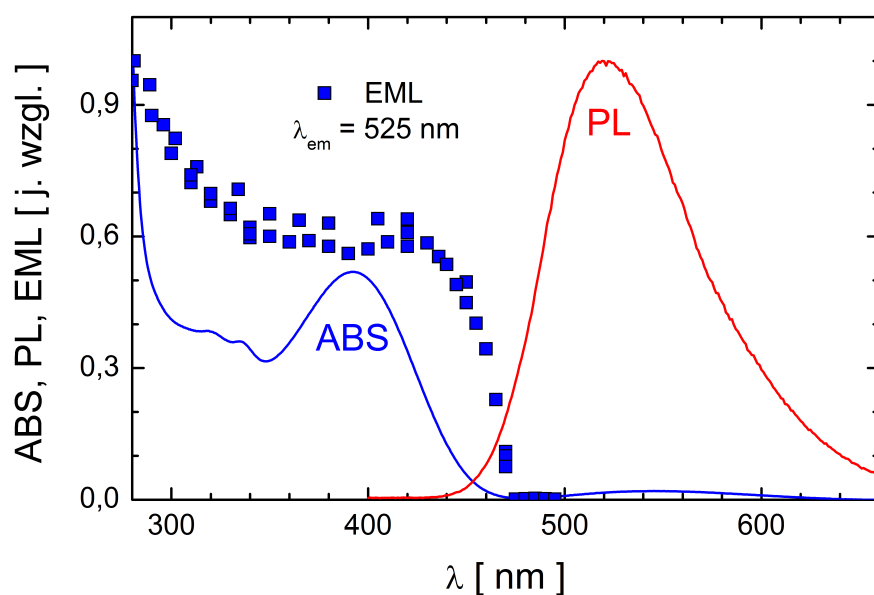


Rysunek 6.3: Wzór półstrukturalny chinolinowego kompleksu glinu *mer* – Alq_3 (A) oraz trójwymiarowy model molekuly Alq_3 w formie *fac* (B) i *mer* (C)

6.3 C). Odmiana *fac* wykazuje właściwości symetrii C_3 , co oznacza, że molekula posiada trójkrotną oś symetrii. Odmianą bardziej stabilną, w warunkach normalnych, jest odmiana *mer*. W przypadku warstw wytworzonych metodą próżniowego naporowania dominuje forma *mer*.

Chinolinowe kompleksy glinu mogą krystalizować w czterech różnych fazach: α , β , γ , δ , różniących się wielkością i typem komórek elementarnych oraz wzajemnym ustawieniem molekuł [89]. W próżniowo naporowywanych warstwach Alq_3 dominuje faza α . W strukturze krystalicznej Alq_3 można wyróżnić kolumny molekuł, w których ligandy chinolinowe dwóch sąsiednich molekuł są ustawione do siebie równolegle. Odległość między ligandami w takiej strukturze jest stosunkowo mała i wynosi około 0.35 nm [89]. Oznacza to, że pomiędzy ligandami występuje silne oddziaływanie $\pi - \pi$, warunkujące łatwe przemieszczanie się nośników ładunku wzdłuż powstałych kolumn.

Rysunek 6.4 przedstawia widma absorpcji i emisji, zmierzone dla warstw kompleksu Alq_3 . Linia niebieską naniesiono widmo absorpcji, a linią czerwoną — widmo emisji. Widmo absorpcji posiada lokalne maksimum dla światła o



Rysunek 6.4: Widmo absorpcji (linia niebieska) oraz widmo fotoluminescencji (linia czerwona) warstwy Alq_3 o grubości 120 nm . Kwadraty przedstawiają zależność sygnału $(2\omega)EML$ od długości fali światła wzbudzającego próbkę. Widmo $(2\omega)EML$ uzyskano dla warstwy Alq_3 , umieszczonej w zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu $E_{rms} = 6.5 \cdot 10^5 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ (na podstawie [90])

długości fal $\lambda = 400 \text{ nm}$, związane ze wzbudzeniem molekuly do pierwszego elektronowego stanu singletowego. Pasma to można przypisać przejściu $\pi \rightarrow \pi^*$, zlokalizowanym na jednym z ligandów. Przejście takie określa się jako LLCT (Ligand-Ligand Charge Transfer — przeniesienie ładunku ligand-ligand). Orbital LUMO zlokalizowany jest w części chinoliny zawierającej atom azotu, natomiast orbital HOMO — w części chinoliny połączonej z atomem tlenu. Absorpcja światła gwałtownie wzrasta dla światła o długości fali mniejszej niż $\lambda = 300 \text{ nm}$. Przedstawione widmo emisji (fluorescencji) posiada maksimum dla światła o długości fali $\lambda = 525 \text{ nm}$ i nie wykazuje wyraźnej struktury.

Rysunek 6.4 prezentuje także zależność sygnału elektromodulacji fluorescencji $(2\omega)EML$ od długości fali światła wzbudzającego (kwadraty). Zależność ta dotyczy emisji globalnej, tj. obejmującej wszystkie długości fali światła wysyłanego przez próbkę, w zakresie od 450 nm do 650 nm . Widmo elektromodulacji fluorescencji uzyskano, przykładając do próbki sinusoidalnie zmienne w czasie pole elektryczne, o wartości skutecznej $E_{rms} = 6.5 \cdot 10^5 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$.

Sygnal EML ma charakter wygaszenia fluorescencji.

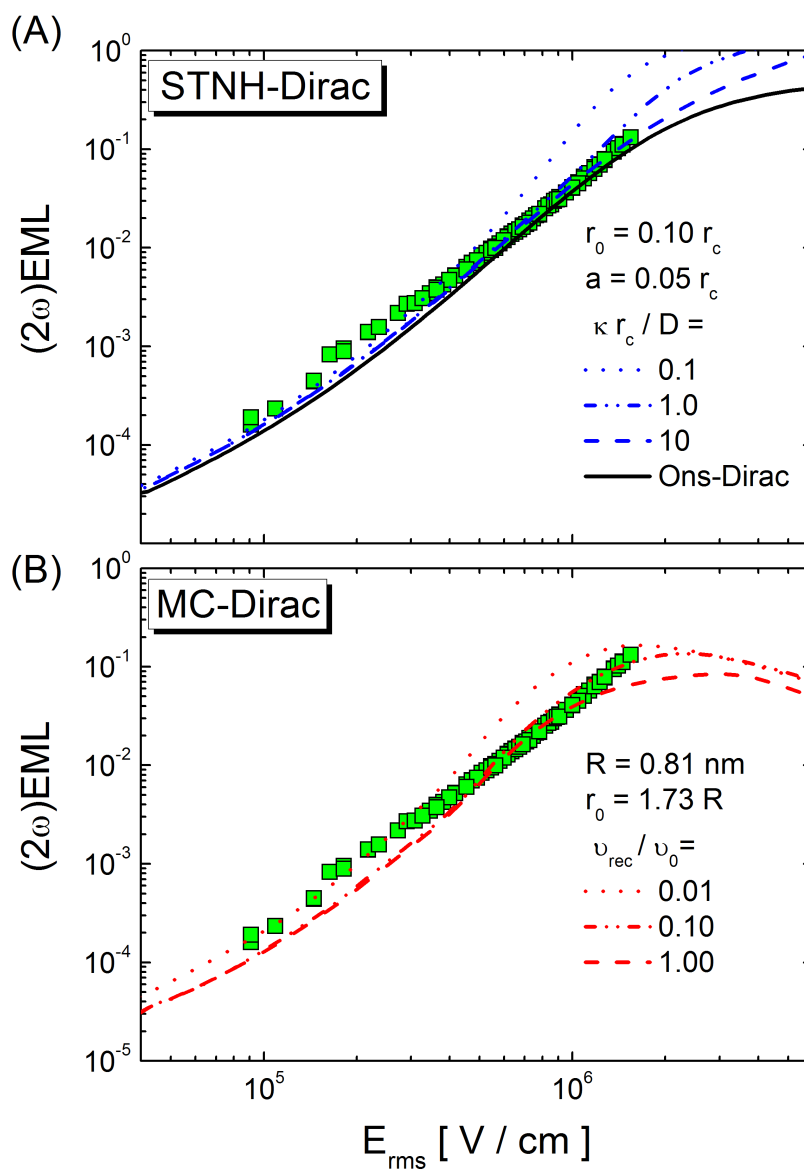
Jak wynika z wykresu widma EML, wydajność wygaszania fluorescencji w obrębie pierwszego (niskoenergetycznego) pasma absorpcji ma niemal stałą wartość. Jednak wraz ze wzrostem energii fotonów, wygaszanie gwałtownie wzrasta. Spowodowane jest to faktem, iż molekuly wzbudzone do wyższych stanów energetycznych łatwiej ulegają rozpadowi na pary związane e-h — zgodnie ze stwierdzeniem, że o elektromodulowanej luminescencji decyduje w głównej mierze proces dysocjacji stanów wzbudzonych.

Na rysunku 6.5 przy pomocy kwadratów przedstawiono zależność sygnału (2ω)EML od natężenia pola elektrycznego przyłożonego do próbki. Próbka była pobudzana do świecenia światłem o długości fali, $\lambda_{wz} = 313 \text{ nm}$, a obserwowana była emisja globalna. Przedmiotowa charakterystyka wskazuje, że wydajność wygaszania fluorescencji wrasta wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego.

W części (A) rysunku 6.5 przedstawiono wyniki dopasowania do danych doświadczalnych krzywych teoretycznych, wyznaczonych na podstawie teorii dysocjacji ekscytonów w ośrodku ciągłym. Krzywe reprezentujące model STNH uzyskano dla różnych wartości parametru $\frac{\kappa r_c}{D}$. Na podstawie modelu Ons-Dirac oszacowano wydajność kreacji par $\eta_0 = 0.9$ oraz odległość początkową pomiędzy nośnikami ładunku w parze bliźniaczej (stanie CT), która wynosi $r_0 = 0.1r_c$, co przy $r_c = 14.7 \text{ nm}$ prowadzi do $r_0 = 1.47 \text{ nm}$ i odpowiada około dwóm średnim odległościom między molekułami w sieci krystalicznej Alq₃ ($R = 0.81 \text{ nm}$ [89]). Należy zaznaczyć, że podana wartość promienia kulombowskiego r_c odpowiada względnej przenikalności elektrycznej warstw Alq₃, $\epsilon_r = 3.8$ [90]. W modelu STNH założono, że początkowa odległość między nośnikami ładunku i pierwotna wydajność generacji par η_0 są identyczne jak w modelu Onsagera, a za promień sfery rekombinacji końcowej przyjęto $a = 0.05r_c$ ($a = 0.74 \text{ nm}$), co z grubsza odpowiada średniej odległości między molekułami w kryształach.

Zgodnie z rysunkiem 6.5 A, krzywe elektromodulowanej fotoluminescencji w przypadku warstw Alq₃ dają się dobrze opisać modelem Ons-Dirac, co zauważono już w pracy [90]. Przedstawione dopasowania krzywych teoretycznych na gruncie modelu STNH-Dirac pozwalają z kolei oszacować minimalną wartość parametru rekombinacji, $\frac{\kappa r_c}{D} = 10$; przy większych wartościach tego parametru krzywe STNH-Dirac przechodzą w danym zakresie natężenia pola elektrycznego w krzywe Ons-Dirac.

Znając ruchliwość nośników ładunku w warstwie Alq₃ (nośnikami większościowymi są elektrony o ruchliwości $\mu = 1 * 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ [91, 92]), na podstawie relacji Einsteina (wzór (6.12)), obliczono współczynnik dyfuzji $D = 2.6 * 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, a następnie — przyjmując otrzymany w wyniku dopasowania stosunek $\frac{\kappa r_c}{D}$, wyznaczono minimalną wartość szybkości rekombinacji końco-



Rysunek 6.5: Wykresy zależności sygnału $(2\omega)EML$ od natężenia zewnętrznego pola elektrycznego (E_{rms}). Kwadratami naniesiono wyniki uzyskane doświadczalnie dla warstwy Alq_3 o grubości 120 nm [90], natomiast liniami — krzywe uzyskane na podstawie modeli teoretycznych. Część (A) przedstawia dopasowania uzyskane z wykorzystaniem modelu Ons-Dirac (linia ciągła) oraz modelu STNH-Dirac (linie przerywane); w części (B) — wyniki symulacji Monte Carlo (linie przerywane). Próbkę wzbudzana była światłem o długości fali 313 nm

wej $\kappa = 1.8 \frac{cm}{s}$. Znajomość szybkości rekombinacji umożliwia z kolei oszacowanie czasu rekombinacji nośników ładunku $\tau_{rec} = \frac{a}{\kappa} = 42 ns$, to jest czasu, w którym nośnik ładunku pokonuje odległość równą promieniowi sfery rekombinacji (czas ten został oszacowany od góry, to znaczy może być krótszy). Warto wspomnieć, że otrzymany wynik jest co do rzędu wielkości zgodny z czasem zaniku fluorescencji $\tau_s = 14.5 ns$, wyznaczonym doświadczalnie w warstwach Alq₃ [93–95]. Ponadto, zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 4.2, uzyskana na podstawie analizy danych EML wysoka wydajność η_0 reakcji par e-h pozwala przypuszczać, że fotoluminescencja w warstwach Alq₃ uwarunkowana jest w głównej mierze rekombinacją bliźniaczą.

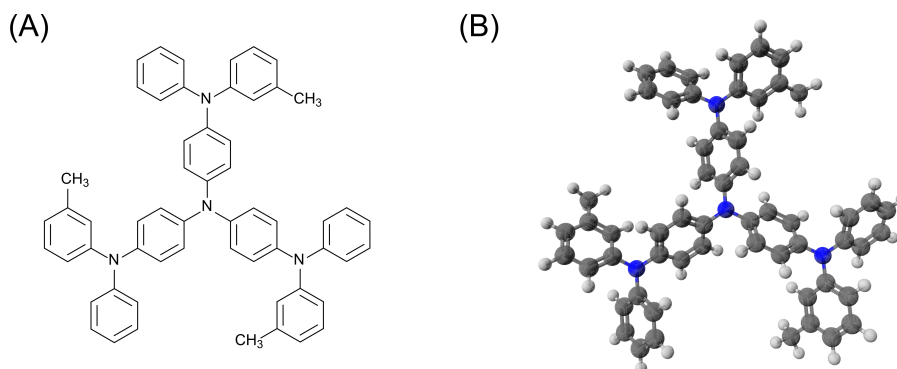
W części (B) rysunku 6.5, liniami przerywanymi przedstawiono dopasowanie do danych eksperymentalnych krzywych, uzyskanych z użyciem modelu dyfuzji nośników w sieci dyskretnej. W obliczeniach przyjęto, iż sieć krystaliczna jest regularna ($R = 0.81 nm$ [89]) i nie występuje w niej nieporządek energetyczny. Ponadto założono, że nośniki ładunku są początkowo rozdzielone na odległość $r_0 = \sqrt{3}R$, przy czym jeden z nośników ładunku znajduje się w środku a drugi (przeciwnego znaku) w jednym z wierzchołków sześciianu o długości krawędzi $2R$. Wydajność pierwotna reakcji par e-h wynosiła $\eta_0 = 0.4$. Prezentowane krzywe zostały obliczone dla różnych wartości stosunku $\frac{\nu_{rec}}{\nu_0}$, przy czym w miarę zadowalającą zgodność z danymi doświadczalnymi, szczególnie w zakresie wysokopolewym, uzyskano przy stosunku $\frac{\nu_{rec}}{\nu_0} = 0.1$. Wartość $\frac{\nu_{rec}}{\nu_0} = 0.1$, na podstawie wzoru (6.15), prowadzi do bezwymiarowego parametru opisującego rekombinację końcową $\frac{\kappa R_c}{D} = 11$, co jest zgodne z jego wartością, wyznaczoną z wykorzystaniem modelu STNH ($\frac{\kappa R_c}{D} = 10$).

Prezentowane dopasowanie w znacznym stopniu odbiega od danych doświadczalnych. Spowodowane może to być nieuwzględnieniem specyficznych cech struktury krystalicznej warstw Alq₃. Jakkolwiek średnia odległość między środkami molekuł wynosi $0.81 nm$, ze względu na ich wielkość — odległość między ligandami sąsiednich molekuł jest znacznie mniejsza niż średnia odległość międzymolekularna. W rezultacie, prawdopodobieństwo przeskoku nośnika ładunku może być uwarunkowane odległością między stykającymi się ligandami sąsiednich molekuł ($d = 0.35 nm$ [89]). Uwzględnienie powyższego poprawiłoby z pewnością wyniki dopasowania.

6.4 Dendrymer aminowy m-MTDATA

Kolejnym z omawianych związków organicznych jest dendrymer aminowy m – MTDATA, którego wzór półstrukturalny oraz trójwymiarowy model molekuly przedstawiono na rysunku 6.6. Molekuła m – MTDATA składa

się z centralnie położonego atomu azotu, do którego przyłączone są trzy pochodne trifenylaminy TPA.

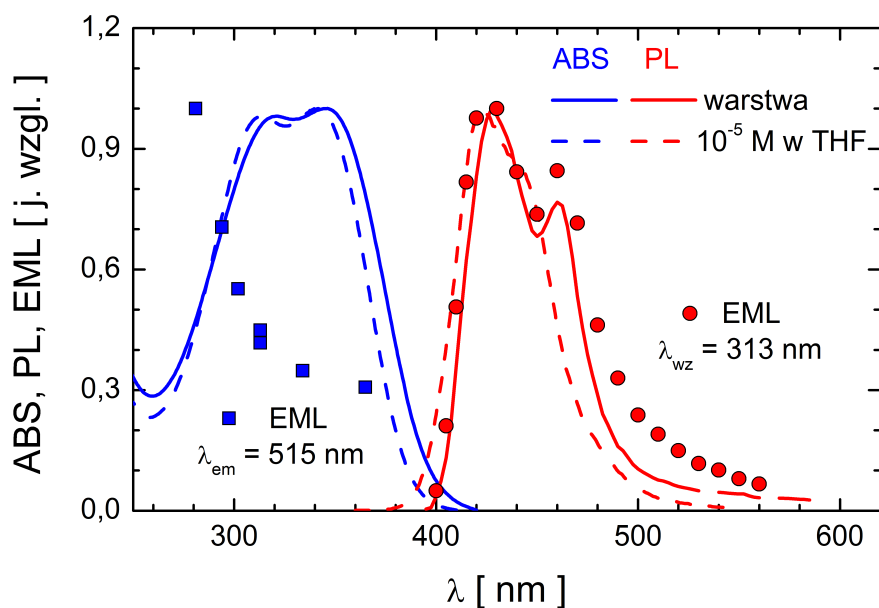


Rysunek 6.6: Wzór półstrukturalny dendrymeru aminowego *m* – *MTDTATA* (A) oraz trójwymiarowy model molekuly (B)

Dendrymer aminowy *m* – *MTDATA* jest często stosowany jako materiał transportujący dziury w organicznych diodach elektroluminescencyjnych i ogniwach fotowoltaicznych oraz jako emiter światła niebieskiego w diodach elektroluminescencyjnych [96–98].

Na rysunku 6.7 pokazano widmo absorpcji cienkiej warstwy *m* – *MTDATA* naporowanej próżniowo na podłoże szklane (ciągła linia niebieska) oraz widmo roztworu *m* – *MTDATA* w tetrahydrofuranie (THF) o stężeniu molowym 10^{-5} (przerwana linia niebieska). Widmo absorpcji warstwy posiada dwa maksima: dla światła o długości fali $\lambda = 321 \text{ nm}$ oraz $\lambda = 350 \text{ nm}$. Maksimum tym odpowiadają dwa maksima w widmie absorpcji roztworu *m* – *MTDATA*, przy czym widmo absorpcji warstwy jest nieznacznie przesunięte w kierunku czerwieni, co jest skutkiem silniejszych oddziaływań w ciele stałym. Zaprezentowane widma są zgodne z widmami absorpcji innych dendrymerów na bazie TPA, umieszczonych w THF [99]. Znaczne przesunięcie ku czerwieni (tzw. przesunięcie batochromowe) widma absorpcji *m* – *MTDATA* względem widma absorpcji TPA, przypisywane jest silnemu oddziaływaniu między segmentami TPA w molekule *m* – *MTDATA* oraz delokalizacji wzbudzonego stanu singletowego [99, 100]. Obecność dwóch pasm absorpcji obserwowanych w *m* – *MTDATA* można traktować jako molekularny odpowiednik rozszczepienia Dawydowa stanów ekscytonowych Frenkla w sieci krystalicznej.

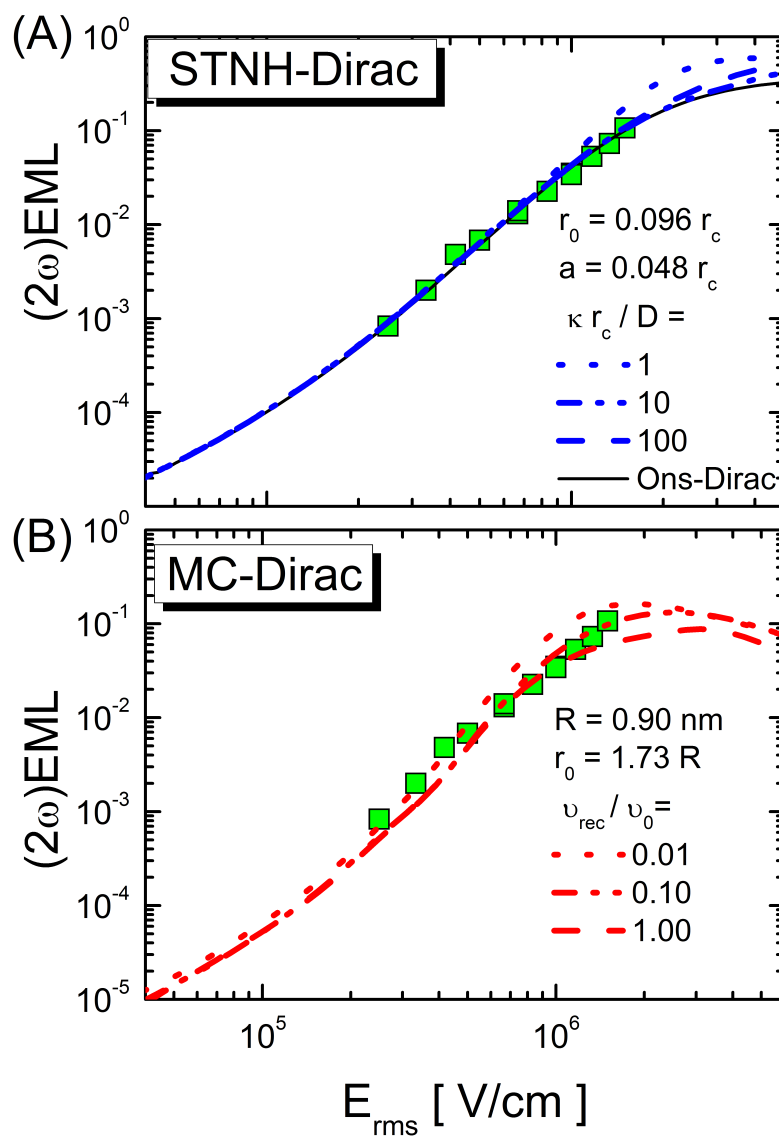
Widma emisji związku zaprezentowano na rysunku 6.7 liniami czerwonymi. Linia przerywaną naniesiono widmo roztworu *m* – *MTDATA* w THF, natomiast linią ciągłą - widmo cienkiej warstwy *m* – *MTDATA*. Widmo emisji warstwy zawiera maksimum dla światła o długości fali $\lambda = 428 \text{ nm}$ oraz



Rysunek 6.7: Widma absorpcji (linie niebieskie) oraz fotoluminescencji (linie czerwone) dendrymeru aminowego *m* – MTDATA. Liniami ciągłymi naniesiono widma warstw *m* – MTDATA, liniami przerywanymi — roztworu *m* – MTDATA : THF w stosunku molowym 10^{-5} . Kwadraty przedstawiają zależność sygnału $(2\omega)EML$ od długości fali światła wzbudzającego. Kółka przedstawiają zależność sygnału $I_{2\omega}$ od długości fali światła emitowanego przez próbkę, wzbudzaną światłem o długości fali 313 nm . Widma EML otrzymano dla warstwy umieszczonej w zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu $E_{rms} = 10^6 \frac{V}{cm}$ (na podstawie [101])

lokalne maksimum dla światła o długości fali $\lambda = 465\text{ nm}$, które można przypisać stanom wibracyjnym pierwszego stanu wzbudzonego. Kształt widma emisji warstwy jest bardzo podobny do widma emisji roztworu, jednak widmo warstwy jest nieznacznie przesunięte w kierunku dłuższych fal. Omawiane widma są zbliżone do widma emisyjnego warstw TPD (jest to pochodna trójfenylenodiaminy), której molekule TPD zawierają dwa, połączone ze sobą pojedynczym wiązaniem, segmenty TPA [76].

Pochodzenie znacznego przesunięcia Stokesa widma emisji względem widma absorpcji *m* – MTDATA nie jest do końca znane. Uważa się, że może być ono wywołane działaniem jednego z możliwych mechanizmów relaksacji energii: bezpośrednim wychwytem przez defekt sieci krystalicznej przemieszczających się ekscytonów lub wydajnym samopułapkowaniem ekscytonów na skutek



Rysunek 6.8: Wykresy zależności sygnału $(2\omega)EML$ od natężenia zewnętrznego pola elektrycznego (E_{rms}) uzyskane dla warstwy m – MTDATA (kwadraty). Linie przedstawiają krzywe obliczone z wykorzystaniem różnych modeli teoretycznych. W części (A) pokazano dopasowania uzyskane na gruncie modelu Ons-Dirac (linia ciągła) oraz modelu STNH-Dirac (linie przerywane). Część (B) rysunku zawiera wyniki symulacji Monte Carlo (linie przerywane). Próbka była wzbudzana światłem o długości fali 313 nm , rejestrowano fluorescencję o długości fali $\lambda_{em} = 410 \text{ nm}$ (wyniki doświadczalne pochodzą z pracy [101])

oddziaływania z fononami (tzw. efekt polaronowy). Istnienie tegoż przesunięcia można również wyjaśnić reorganizacją molekuł w sieci krystalicznej na skutek oddziaływania ekscytonów. Tego rodzaju reorganizacją wytłumaczono silne przesunięcie Stokesa w przypadku tris(distyrylbenzenu) (ADSB), którego centralną część molekuly stanowi segment TPA [102]. Jak wynika z obliczeń teoretycznych [102], w stanie wzbudzonym segmenty DSB, wchodzące w skład molekuly ADSB, są ustawione nieco inaczej niż w jej stanie podstawowym. W rezultacie, niewielka zmiana ułożenia molekuly znacząco obniża energię najniższego stanu wzbudzonego, co wpływa na obserwowane przesunięcie Stokesa. Wpływ efektu polaronowego na stany wzbudzone i energię wiązania molekuł był badany teoretycznie z wykorzystaniem obliczeń Hartree-Focka dla pochodnych TPD [103].

Na rysunku 6.7 kwadratami naniesiono wydajność wygaszania fluorescencji (sygnał EML) warstw m – MTDATA w funkcji długości fali światła wzbudzającego dla emisji globalnej. W zakresie pierwszego, niskoenergetycznego pasma absorpcji, wydajność wygaszania fluorescencji rośnie stopniowo wraz ze zwiększaniem się energii fotonów; przy większej energii fotonów wydajność wygaszania wzrasta zdecydowanie szybciej. Opisane zachowanie się sygnału EML sugeruje, iż wraz ze wzrostem energii fotonu wzrasta prawdopodobieństwo bezpromienistego zaniku „gorącego” stanu wzbudzonego, co jednocześnie zmniejsza prawdopodobieństwo jego relaksacji do stanu emisyjnego. Tego typu prawidłowość obserwowano w wielu materiałach organicznych, co jest dyskutowane między innymi przez Silinsha i Čapka [8].

Rysunek 6.7 przedstawia również wykres drugiej harmonicznej natężenia fluorescencji w zmiennym polu elektrycznym ($I_{2\omega}$) w funkcji długości fali światła emitowanego (kółka). Prezentowane wyniki dotyczą próbki wzbudzonej światłem o długości fali 313 nm, w polu elektrycznym $E_{rms} = 10^6 \frac{V}{cm}$. W przypadku wszystkich długości fal światła emitowanego λ_{em} , intensywność świecenia ulega zmniejszeniu w obecności pola elektrycznego, zaś kształt widma sygnału EML jest zbliżony do kształtu widma emisyjnego warstw m – MTDATA. Wyjątek stanowi światło z zakresu tzw. ogona długofalowego, w którym zanik sygnałów EML ze wzrostem długości fali jest zdecydowanie wolniejszy w porównaniu z analogicznym spadkiem, obserwowanym w widmie PL. Oznacza to, że w zakresie długofalowym, stany wzbudzone odpowiedzialne za emisję światła oddziałują z zewnętrznym polem elektrycznym znacznie silniej, prowadząc do wydajniejszego wygaszenia fotoluminescencji.

Charakterystyki polowe elektromodulacji fluorescencji warstw m – MTDATA przedstawiono na rysunku 6.8 za pomocą kwadratów. Warstwy badanego materiału wzbudzano światłem o długości fali $\lambda = 313 \text{ nm}$, przy czym rejestrowano fluorescencję o długości fali $\lambda = 410 \text{ nm}$. W części (A) rysunku zamieszczono wyniki dopasowania danych eksperymentalnych krzywymi teo-

retycznymi, wykreślonymi na podstawie modelu Onsagera (linia ciągła) i modelu STNH (linie przerywane), natomiast w jego części (B) — rezultat analogicznego dopasowania z wykorzystaniem symulacji Monte Carlo (linie przerywane).

Prezentowane w części (A) rysunku krzywe dla modelu Onsagera i STNH zostały wyznaczone przy założeniu, że rozkład par pierwotnych opisany jest funkcją delta Diraca (Ons-Dirac, STNH-Dirac). W przypadku modelu Onsagera najlepsze dopasowanie uzyskano, przyjmując wydajność reakcji par pierwotnych $\eta_0 = 0.65$ oraz odległość początkową między nośnikami ładunku $r_0 = 0.096r_c$ ($r_0 = 1.79 \text{ nm}$). Wartość promienia r_0 przyjęto jako równą około dwóm średnim odległościom między molekułami w sieci krystalicznej TPD (struktura krystalograficzna m – MTDATA nie jest znana) [104]. W obliczeniach założono, że $r_c = 18.6 \text{ nm}$, co odpowiada względnej przenikalności elektrycznej materiału $\epsilon_r = 3.0$. Dopasowania z wykorzystaniem formalizmu STNH-Dirac przeprowadzono, przyjmując wartości η_0 i r_0 , oszacowane na podstawie modelu Ons-Dirac, zaś promień sfery rekombinacji $a = 0.048r_c$ ($a = 0.89 \text{ nm}$), co odpowiada około jednej średniej odległości między molekułami w sieci krystalicznej TPD [104]. Podobnie jak w przypadku Alq₃, wyniki elektromodulowanej fotoluminescencji warstw m – MTDATA można dobrze opisać modelem Onsagera, stąd dopasowanie modelem STNH pozwala określić dolną granicę parametru $\frac{\kappa r_c}{D} = 10$, a w rezultacie — szybkości rekombinacji $\kappa = 2.8 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$. W dyskutowanych obliczeniach ruchliwość nośników $\mu = 2.0 * 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ [105], co prowadzi do współczynnika dyfuzji, $D = 5.2 * 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Wykorzystując wyznaczoną szybkości rekombinacji, oszacowano następnie górną granicę czasu rekombinacji $\tau_{rec} = 32 \text{ ns}$, uzyskując zadowalającą zgodność ze średnim czasem zaniku fluorescencji, zarejestrowanym w warstwach m – MTDATA ($\tau_s = 1.3 \text{ ns}$ [106]).

W części (B) rysunku 6.8, liniami przerywanymi przedstawiono wyniki dopasowania metodą symulacji Monte Carlo w sieci regularnej, o odległości międzymolekularnej $R = 0.9 \text{ nm}$. Założono, że wydajność reakcji par pierwotnych wynosi $\eta_0 = 0.4$ oraz że nośniki ładunku są początkowo rozdzielone na odległość $r_0 = \sqrt{3}R$, zgodnie z rozkładem symetrycznym. Uzyskane dopasowanie pozwala na oszacowanie stosunku $\frac{\nu_{rec}}{\nu_0} = 0.1$. Oszacowany na tej podstawie parametr $\frac{\kappa r_c}{D} = 12$ jest zgodny co do rzędu wielkości z wartością uzyskaną na gruncie modelu STNH ($\frac{\kappa r_c}{D} = 10$) oraz prowadzi do szybkości rekombinacji końcowej $\kappa = 3.5 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$. Określona na podstawie mechanizmu dyfuzji w sieci dyskretnej wartość średniego czasu rekombinacji $\tau_{rec} = 26 \text{ ns}$ jest spójna z analogicznym wynikiem, uzyskanym dla modelu STNH.

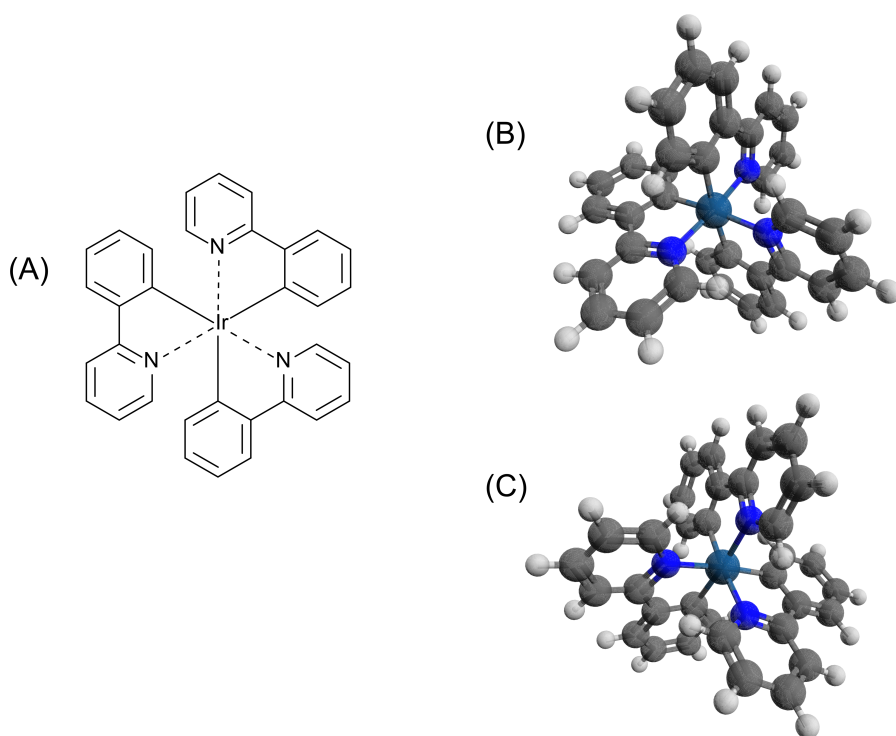
6.5 Kompleks irydu i fenylopirydyny $\text{Ir}(\text{ppy})_3$

W niniejszym rozdziale przedstawiono rezultaty badań elektromodulowanej fotoluminescencji w warstwach kompleksu irydu (rysunek 6.9). Materiał ten może być wykorzystywany w diodach OLED — z uwagi na bardzo dużą, zbliżoną do jedności, wydajność elektrofosforescencji [107, 108]. Duża wydajność świecenia $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ wynika z bardzo efektywnego przejścia międzysystemowego, będącego rezultatem silnego oddziaływania pomiędzy orbitalnym momentem pędu i spinem elektronów, co powoduje mieszanie się stanów singletowych i trypletowych. Rekombinacja dziur i elektronów w diodzie elektroluminescencyjnej z emiterym w postaci $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ skutkuje powstawaniem ekscytonów, emitujących światło z udziałem stanów trypletowych.

Molekuła kompleksu $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ składa się z położonego centralnie atomu metalu, do którego symetrycznie, poprzez atomy azotu i węgla, dołączone są trzy ligandy fenylopirydynowe. Podobnie jak w przypadku kompleksu Alq_3 , istnieją dwie różne konformacje molekuł tego związku: *mer* i *fac* (rysunek 6.9). W próżniowo naporowanych warstwach, nad mniej symetryczną odmianą *mer* [109, 110] dominuje stabilniejsza energetycznie odmiana *fac*, o symetrii C_3 [111].

Molekuły $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ tworzą strukturę krystalograficzną w układzie trygonalnym, czyli takim, w którym komórka elementarna ma postać graniastosłupa o podstawie trójkąta [112]. Molekuły $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ w sieci krystalicznej upakowane są tak, że tworzą kolumny wzdłuż osi c komórki elementarnej. Średnia odległość między atomami irydu w kolumnie wynosi 0.86 nm [112]. Podobnie jak w przypadku kompleksu Alq_3 , ligandy kompleksu $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ znajdują się blisko siebie. Powoduje to silne oddziaływanie, $\pi - \pi$, pomiędzy tymi ligandami, co ułatwia przeskok nośnika ładunku z jednej molekuly na drugą. Analogicznie jak w wypadku Alq_3 , wzajemne oddziaływanie ligandów sąsiednich molekuł w kolumnie sprzyja powstawaniu kierunków łatwej dysocjacji ekscytonów.

Pewne wspólne cechy wykazują również struktury krystaliczne *mer* – Alq_3 i *fac* – $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. Najmniejsze odległości między środkami molekuł (tj. atomami metali) występują tu wzdłuż kierunku krystalograficznego c i wynoszą około 0.84 nm [89, 112]. Promień r_0 w Alq_3 i $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (patrz dalej) odpowiadają z grubsza dwukrotnej odległości międzymolekularnej, co wskazuje na taki sam kierunek pierwotnej dysocjacji ekscytonów w obu materiałach. Jest to związane z charakterystycznym rodzajem upakowania występującego wzdłuż kierunku c , gdzie sąsiednie molekuły kontaktują się ze sobą za pośrednictwem ligandów. Warto tu zauważyć, że zarówno w *mer* – Alq_3 , jak i w zaburzonych obszarach sieci krystalicznej *fac* – $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, w obrębie kolumn molekuł biegnących wzdłuż kierunku c , płaszczyzny kontaktujących

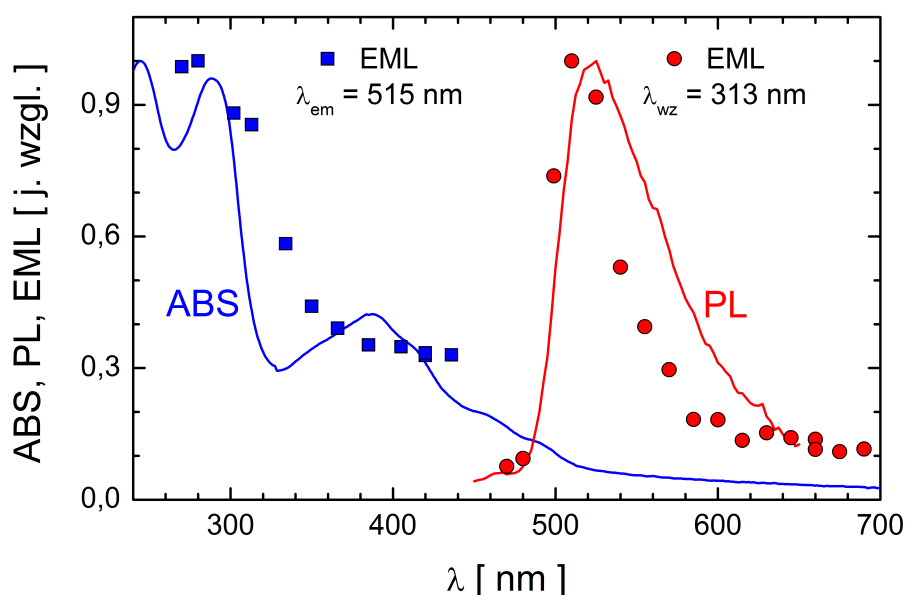


Rysunek 6.9: Wzór półstrukturalny fenylopirydynowego kompleksu irydu *fac* – $Ir(ppy)_3$ (A) oraz trójwymiarowy model molekuly w formie *mer* (B) oraz *fac* (C)

się ligandów są równoległe. Takie wzajemne usytuowanie ligandów wywołuje silne sprzężenie orbitali molekuł w kolumnach i wyznacza w ten sposób kierunek łatwego transferu elektronu w sieci krystalicznej.

Rysunek 6.10 przedstawia widma absorpcji (linia niebieska) oraz fotoluminescencji (linia czerwona) warstw $Ir(ppy)_3$. Przedstawione widma są niemal identyczne z widmami roztworów [109, 110]. Pasmo absorpcji w zakresie ultrafioletu, $250\text{ nm} - 320\text{ nm}$, przypisuje się zazwyczaj przejściu singlet-singlet $\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT), w którym elektron zlokalizowany jest na ligandach. W zakresie widzialnym ($320\text{ nm} - 510\text{ nm}$) absorpcja jest słabsza i wiąże się ją z przeniesieniem ładunku z metalu na ligand (mechanizm Metal to Ligand Charge Transfer — MLCT) [114–116]. Lokalne maksimum dla światła o długości fali 385 nm jest zazwyczaj przypisywane przejściu singlet-singlet $d \rightarrow \pi^*$. Z kolei przejściu w zakresie długofalowym ($450\text{ nm} - 510\text{ nm}$) odpowiada wzbudzenie ze stanu singletowego do stanu trypletowego, $d \rightarrow \pi^*$ ($S_0 \rightarrow {}^3MLCT$). Należy zaznaczyć, że przejście do stanu trypletowego ze singletowego stanu podstawowego jest formalnie zabronione, jednak wywo-





Rysunek 6.10: Widmo absorpcji (linia niebieska) oraz widmo fotoluminescencji (linia czerwona) warstwy $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ o grubości 150 nm . Kwadratami zaznaczono zależność sygnału $(2\omega)EML$ od długości fali światła wzbudzającego próbkę, dla wybranej długości fali światła emitowanego (515 nm). Kółkami oznaczono widmo emisyjne sygnału $I_{2\omega}$, przy wzbudzeniu próbki światłem o długości fali 313 nm (na podstawie [113])

lane obecnością w molekułe ciężkiego atomu irydu silne sprzężenie spin-orbita sprawia, że przejście to staje się częściowo dozwolone [117].

Przeprowadzone przez Haya [111] obliczenia teoretyczne z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości elektronowej (TD DFT), przy zaniechaniu oddziaływania spin-orbita, pokazały, że w obszarze absorpcji z przeniesieniem ładunku z metalu na ligand ($MLCT$) dochodzi do mieszania się stanów trypletowych i singletowych, z udziałem stanów $5d$ irydu oraz stanów π ligandów. Jak pokazały pomiary elektroabsorpcji [109], przejścia do dwóch najniższych stanów wzbudzonych typu $MLCT$, następują przy wzbudzeniu światłem o długości fali 492 nm (2.52 eV) oraz 453 nm (2.74 eV). Obliczenia teoretyczne [111] wykazały, że stan o energii 2.52 eV jest najniższym stanem trypletowym (T_1), a energia drugiego stanu (2.74 eV) odpowiada energii pierwszego wzbudzonego stanu singletowego S_1 . Rozdzielenie najniższego stanu trypletowego i singletowego (rozszczipienie singlet-tryplet) wynosi więc zaledwie około $\Delta E(S_1 - T_1) = 0.22 \text{ eV}$. Dla porównania, typowa różnica

$\Delta E(S_1 - T_1)$ dla przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ w molekułach organicznych typu poliacyleny wynosi zazwyczaj około 1 eV [2]. Zmiana różnicy energii między stanem trypletowym a singletowym w kompleksach metali przejściowych spowodowana jest dużym udziałem orbitali atomu metalu w elektronowej funkcji falowej molekuly [118]. Atom irydu, stanowiący rdzeń omawianego kompleksu, działa jako łącznik między ligandami, który przyczynia się do „rozprzestrzenienia się” na ligandach funkcji falowej wzbudzonego elektronu. Wynikiem tego jest silna delokalizacja stanów wzbudzenia elektronowego, związanych z przeniesieniem ładunku MLCT ($d \rightarrow \pi^*$) oraz z przejściami LLCT ($\pi \rightarrow \pi^*$), co wydatnie zmniejsza oddziaływania wymienne między elektronami. Warto tutaj wspomnieć, że ze względu na bardzo silne oddziaływanie spin-orbita w takich kompleksach, wydzielenie wśród stanów wzbudzonych stanów o dobrze określonym spinie, tj. singletów i trypletów jest niemal niemożliwe [119]. Fakt silnego mieszania się stanów 1MLCT i 3MLCT potwierdzają obliczenia teoretyczne, w których jako małe zaburzenie uwzględniono oddziaływanie spin-orbita elektronów z powłoki 5d atomu metalu [120].

Przedstawione na rysunku 6.10 widmo fotoluminescencji próżniowo naporowanej warstwy $Ir(ppy)_3$ składa się z szerokiego pasma o maksimum przy długości fali $\lambda = 523 \text{ nm}$. W porównaniu do widm różnych roztworów [115, 121], widmo emisyjne jest przesunięte o kilka nanometrów ku czerwieni. Obserwowane widmo fotoluminescencji (fosforescencji), wiąże się zazwyczaj z emisją ze stanu trypletowego 3MLCT . Potwierdzają to pomiary czasu życia stanu wzbudzonego ($\tau = 216 \mu s$) [121] oraz obliczenia z wykorzystaniem metod chemii kwantowej [111, 120]. Przejście międzysystemowe $S_1 \rightarrow T_1$ w kompleksach irydu zachodzi z wydajnością bliską stu procent [116, 122], co jest dobrze potwierdzone pomiarami absorpcji przejściowej w skali femtosekundowej [123] oraz obliczeniami teoretycznymi [120].

Na rysunku 6.10, przy pomocy kwadratów, pokazano widmo wzbudzeniowe sygnału EML. Elektrycznopolowe wygaszanie fosforescencji w obrębie pierwszego pasma absorpcji jest niemal stałe. Jednak, wraz ze wzrostem energii fotonów, wzrasta wydajność wygaszania i w obrębie drugiego pasma absorpcji jest ona kilka razy większa, co można wiązać ze wzrostem prawdopodobieństwa rozpadu na pary bliźniacze e-h stanów wzbudzonych o większej energii .

Zależność sygnału $I_{2\omega}$, od długości fali światła emitowanego λ_{em} próbki wzbudzanej światłem o długości fali $\lambda_{wz} = 313 \text{ nm}$ i umieszczonej w polu elektrycznym o natężeniu $E_{rms} = 10^6 \frac{V}{cm}$, przedstawiono na rysunku 6.10 przy pomocy kółek. W przypadku wszystkich długości fal światła emitowanego, pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego wydajność świecenia jest zredukowana. Maksimum widma emisyjnego sygnału EML jest nieznacznie przesunięte (o 10 nm) w stronę czerwieni, w porównaniu do widma PL

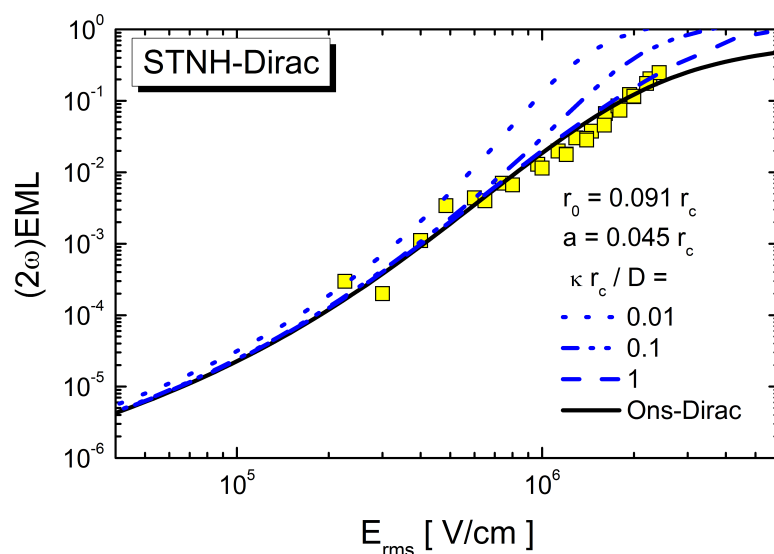
cienkiej warstwy. W zakresie długofalowym, mierzony sygnał EML ma niemal stałą wartość i jest kilkakrotnie mniejszy niż wartość tegoż sygnału w zakresie krótkofalowym. Oznacza to, że niektóre stany emisyjne odpowiedzialne za emisję krótkofalową silniej oddziałują z polem elektrycznym, dając znaczący wkład do mierzonego sygnału EML. W pracy [113] zaproponowano powiązanie obserwowanych efektów z ustawieniem molekuł w kryształach — podobnie jak ma to miejsce w wysokoenergetycznej części widma fosforescencji monokryształu $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ [124]. Elektrycznopolowe wygaszenie fosforescencji warstw $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ jest wywołane w głównej mierze dysocjacją „gorących” stanów trypletowych, która zachodzi efektywnie w obszarach o uporządkowaniu molekuł, charakterystycznym dla zdeformowanej struktury krystalicznej $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ [124]. W idealnej sieci krystalicznej $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ istnieją obszary szczególnie narażone na bliźniakowanie, w których dipole molekularne o uporządkowaniu „ogon-ogon” przeskakują do położenia „głowa-ogon”, minimalizujących energię swobodną układu [112]. Co ważniejsze, na granicach między obszarami regularnymi kryształu, ligandy fenylopirydynowe *ppy* sąsiadnych molekuł są ustawione względem siebie równolegle, przy czym pierścienie fenyłowe leżą naprzeciwko pierścieni pirydynowych, ułatwiając w ten sposób transfer elektronu. Należy sądzić, że takie ustawienie molekuł jest również odtwarzane w warstwach polikrystalicznych $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. Widmo emisyjne sygnału EML warstwy $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (rysunek 6.10) osiąga bowiem maksimum dokładnie przy długości fali, dla której w widmie fosforescencji monokryształu [112] pojawia się dodatkowe, krótkofalowe pasmo emisji, związane z defektami struktury krystalicznej $\text{Ir}(\text{ppy})_3$.

Charakterystykę połową sygnału EML warstwy $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ przedstawiono kwadratami na rysunku 6.11. Warstwa była wzbudzana światłem o długości fali 313 nm. Rejestrowano fotoluminescencję o długości fali $\lambda_{em} = 525 \text{ nm}$. Na rysunku tym naniesiono także krzywe teoretyczne: dla modelu Ons-Dirac (linia ciągła) oraz modelu STNH-Dirac (linie przerywane), przy czym eksperymentalne wyniki EML układają się w miarę dobrze na krzywej obliczonej według modelu Onsagera. Prezentowane krzywe teoretyczne otrzymano przy założeniu początkowej odległości między nośnikami ładunku $r_0 = 0.091r_c$, co przy promieniu $r_c = 18.6 \text{ nm}$ odpowiada dwóm stałym sieciowym ($R = 0.86 \text{ nm}$ [115]). Za promień sfery rekombinacji w modelu STNH-Dirac przyjęto jedną średnią odległość między molekułami w sieci krystalicznej, $a = 0.045r_c$. Jak wynika z rysunku, krzywe obliczone na podstawie modelu STNH-Dirac przy parametrze rekombinacji $\frac{\kappa r_c}{D} > 1$, w zakresie danych doświadczalnych praktycznie pokrywają się z krzywą Onsagera. Oszacowano zatem dolną granicę szybkości rekombinacji końcowej $\kappa = 0.47 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$, przyjmując za ruchliwość nośników ładunku $\mu = 1.7 * 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ [125] ($D = 4.4 * 10^{-7}$



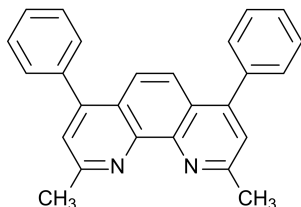
$\frac{cm^2}{s}$). Obliczony czas rekombinacji $\tau_{rec} = 350 \text{ ns}$ zgadza się, co do rzędu wielkości, ze średnim czasem zaniku fosforescencji $\tau = 300 \text{ ns}$ w warstwach $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ [126].

Prawdopodobnie ze względu na specyficzną budowę krystaliczną $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, nie udało się uzyskać dobrego dopasowania danych EML metodą symulacji Monte Carlo. Dzieje się tak, gdyż molekuly $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ tworzą, podobnie jak w przypadku Alq_3 , kolumny łatwej dysocjacji, w których ligandy sąsiadnych molekuł w obrębie kolumny znajdują się znacznie bliżej siebie niż średnia odległość między molekułami w sieci krystalicznej, co umożliwia łatwe przemieszczanie się nośników ładunku wzdłuż takiej kolumny. Uwzględnienie anizotropowych właściwości sieci krystalicznej $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ prawdopodobnie pozwoliłoby na uzyskanie lepszej zgodności z wynikami doświadczalnymi. Można mieć pewność, że odmienne podejście do problemu, polegające na uwzględnieniu rozkładu odległości początkowej między nośnikami ładunku w parach e-h, także poprawiłoby jakość dopasowania.

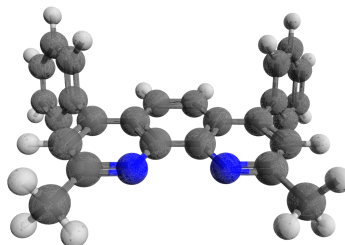


Rysunek 6.11: Charakterystyka połowa sygnału $(2\omega)EML$ w warstwach $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. Kwadratami wykreślono wyniki doświadczalne [113]. Linie przedstawiają krzywe, obliczone na podstawie modeli teoretycznych: linia ciągła — model Ons-Dirac, linie przerywane — model STNH-Dirac. Próbkę była wzbudzana światłem o długości fali 313 nm

(A)



(B)



Rysunek 6.12: Wzór półstrukturalny batokuproiny (BCP) oraz trójwymiarowy model molekuly

6.6 Batokuproina BCP

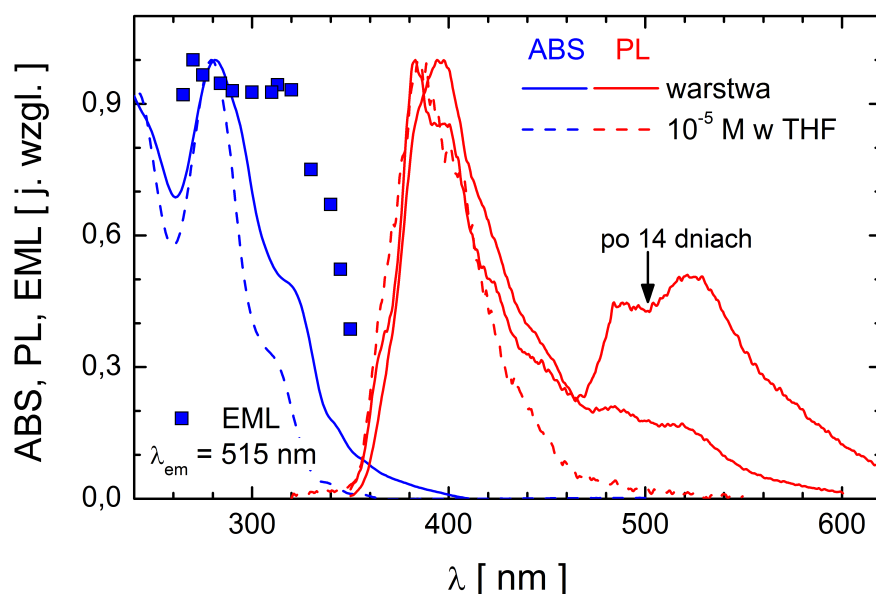
Pierwszym z prezentowanych w niniejszej rozprawie materiałów, w którym emisja zachodzi ze stanu dwumolekularnego, jest batokuproina (2,9 – dimetylo – 4,7 – difenyl – 1,10 – fenantrolina), BCP (rysunek 6.12). Batokuproina jest związkiem chemicznym, który w fazie stałej dobrze transportuje elektrony i posiada stosunkowo dużą przerwę energetyczną i z tego względu jest powszechnie wykorzystywana w organicznych diodach elektroluminescencyjnych jako materiał blokujący dziury lub emiter światła niebieskiego [7, 127] oraz w organicznych ogniwach fotowoltaicznych jako materiał transportujący elektrony [128].

Centralną część molekuly stanowi cząsteczka fenantroliny, do której dołączone są, poprzez czwarty i siódmy atom węgla, dwa podstawniki fenyłowe oraz poprzez drugi i dziewiąty atom węgla — dwie grupy metylowe. W molekule fenantroliny atomy azotu znajdują się w miejscu pierwszego i dziesiątego atomu węgla. Molekuła BCP nie jest płaska, a pierścienie benzenowe są ustawione pod kątami około 47° i 129° względem płaszczyzny zawierającej fenantrolinę [129–131]. Dołączone do fenantroliny grupy metylowe nie mają większego wpływu na ogólny kształt molekuly [129].

Niskoenergetyczne, singletowe wzbudzenia elektronowe w molekule BCP są silnie zlokalizowane w obrębie fenantroliny. Wzbudzenia te zawierają przyczynki pochodzące zarówno od przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$, jak i przejścia $n \rightarrow \pi^*$, co jest wynikiem silnego nakładania się orbitali molekularnych typu n i π [129, 130, 132].

W komórce elementarnej kryształu BCP znajdują się cztery molekuly, które ustawione są parami równoległe do siebie. Atomy azotu w każdej parze znajdują się po przeciwnych stronach molekuly. Odległości pomiędzy molekuly

łami w parach są niewielkie, od 0.11 nm do 0.16 nm [130, 131], co skutkuje silnym oddziaływaniem pomiędzy molekułami i pojawieniem się stanów dimerowych. Stany te można zaobserwować zarówno w widmie absorpcyjnym, jak i emisyjnym warstw BCP.



Rysunek 6.13: Widma absorpcji (linie niebieskie) oraz fotoluminescencji (linie czerwone) batokuproiny. Liniami ciągłymi naniesiono widma cienkich warstw (o grubości 150 nm) BCP, uzyskane zaraz po napyleniu oraz po 14 dniach od napylenia, a liniami przerywanymi — widma roztworu BCP w THF, w stosunku molowym 10^{-5}

Na rysunku 6.13 zestawiono widma absorpcji i emisji batokuproiny: w przypadku roztworu w THF o stosunku molowym 10^{-5} — linie przerywane oraz warstwy o grubości 120 nm naporowanej na podłoże szklane — linie ciągłe. Widmo emisji zostało zmierzone bezpośrednio po naporowaniu warstwy oraz po upływie 14 dni, przy czym pomiędzy pomiarami próbka przechowywana była w powietrzu atmosferycznym. Jak można zauważyć, widmo absorpcji warstwy posiada wszystkie cechy widma roztworu, praktycznie w całym zakresie spektralnym, za wyjątkiem fal dłuższych niż 370 nm . Rozbieżności te próbowano pierwotnie wyjaśnić rozpraszaniem światła na kryształach, skutkującym pojawieniem się dodatkowego „ogona” [133]. Poza tym, widmo absorpcji warstwy jest nieznacznie przesunięte (o mniej niż 50 meV) ku czerwieni w stosunku do widma roztworu, z powodu silniejszych oddziały-

wań nierezonansowych w ciele stałym. Stany wzbudzone w warstwie są silnie zlokalizowane w obrębie jednej molekuly i można je przypisać ekscytonom typu Frenkla [134]. Pasma emisji światła o barwie fioletowej warstwy BCP, z maksimum przy długości fali około 390 nm , wykazuje nieznaczne przesunięcie matrycowe względem widma emisji roztworu, co może być przypisane emisji ze singletowych stanów monomerowych. Próżniowo naporowane warstwy BCP ujawniają zdolność do emitowania światła w zakresie długofalowym (emisja światła zielonego). Za emisję tą odpowiedzialne są dimerowe stany wzbudzone, tj. singlety dimerowe, o czasie życia rzędu kilku nanosekund, znacznie dłuższym od czasu życia stanów monomerowych, równym 0.5 ns [135]. Potwierdzają to również pomiary widm emisji roztworu BCP o dużym stężeniu molowym ($8 \cdot 10^{-3}\text{ M}$). Emisję zieloną takiego roztworu można wywołać przy wzbudzeniu światłem o długości fali $\lambda_{wz} > 380\text{ nm}$. Wzbudzenie stężonego roztworu światłem ultrafioletowym nie prowadzi do pojawienia się emisji długofalowej, ale wywołuje jedynie emisję monomerową, analogiczną do emisji roztworu o małym stężeniu molowym, rzędu 10^{-5} [135, 136].

Z omawianego rysunku wynika, że wraz ze starzeniem się próbek intensywność świecenia warstw w zakresie emisji zielonej uległa wyraźnemu zwiększeniu. Zjawisko takie obserwowano w przypadku próbek wystawionych na działanie powietrza oraz przechowywanych w próżni. Jest ono wywołane zmianami struktury międzycząsteczkowej BCP, prowadzącymi do wzrostu koncentracji obszarów podatnych na powstawanie dimerów, umożliwiając w ten sposób różnicowanie względnych udziałów emisji dimerowej i monomerowej. Zgodnie z literaturą przedmiotu, strukturalne efekty relaksacyjne odgrywają ważną rolę podczas wytwarzania warstw organicznych metodą próżniowego naporowywania [137]. Po termicznym odparowaniu materiału z rozgrzanego tygielka na chłodne podłoże, jego cząsteczki osadzają się na podłożu pierwotnie w przypadkowy sposób, a następnie przemieszczają się dyfuzyjnie tak, aby zminimalizować całkowitą energię swobodną. Proces ten przebiega z charakterystycznym czasem zależnym od warunków wytwarzania warstw, takich jak: rodzaj podłoża i jego temperatura, szybkość naporowywania czy grubość warstwy. W konsekwencji, w warstwach BCP, które bezpośrednio po naporowaniu są w znacznym stopniu amorficzne, w trakcie procesu starzenia tworzą się różne konfiguracje międzycząsteczkowe, sprzyjające powstawaniu dimerów. Relaksacja strukturalna przebiega w ciągu minut, godzin lub dni — zależnie od metody wytwarzania próbek, w szczególności od rodzaju podłoża i grubości warstwy [135, 138]. W przypadku warstw BCP o grubości ok. 100 nm , naporowywanych próżniowo na podłoże kwarcowe w temperaturze pokojowej, proces relaksacji strukturalnej trwa około miesiąca i po tym czasie pojawia się w widmie fluorescencji w pełni rozwinięta jego część długofalowa.

Proces krystalizacji i własności morfologiczne naporowywanych warstw

BCP badano różnymi metodami: za pomocą optycznej mikroskopii polaryzacyjnej, mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) [138–140]. Stopień uporządkowania strukturalnego można znacznie zwiększyć wygrzewając warstwy bezpośrednio po naparowaniu, gdy aktywowane termicznie ruchy dyfuzyjne prowadzą do zmiany położeń i wzajemnych orientacji cząsteczek [141]. Słaba stabilność termiczna warstw *BCP* jest uważana za istotny czynnik zmniejszający wydajność i trwałość organicznych wielowarstwowych urządzeń elektronicznych stosujących *BCP* w roli transportera elektronów i blokera dziur [138–142]. Proces krystalizacji można wydatnie spowolnić za pomocą tak zwanej metody stopu organicznego, w której jednocześnie odparowuje się z tygielka dwa materiały [138]. W szczególności, odparowanie cząsteczek *BCP* i *Bphen* (molekuła *Bphen* ma strukturę podobną do *BCP*, ale bez grup metylowych) pozwala osiągnąć lepszą stabilność strukturalną warstw, gdyż wzajemne oddziaływanie między dwoma różnymi molekułami prowadzi do korzystnych energetycznie konfiguracji heterodimerów *BCP-Bphen*, a tym samym ogranicza zasadniczo swobodę ruchów molekularnych. Badania powierzchni próbek za pomocą mikroskopu AFM pokazały ponadto, że zmiany morfologiczne struktury warstw *BCP* dają się dobrze skorelować ze zmianami widm fotoluminescencji tychże warstw. Na obrazach AFM widać wyraźnie, że powierzchnia świeżo wytworzonej warstwy *BCP* jest gładka i bardziej jednorodna w porównaniu do próbek poddanych procesowi starzenia. Wyniki AFM korelują z obserwowanym wzrostem emisji długofalowej i wiążą relaksację warstwy z reorganizacją układu molekuł oraz powstawaniem stanów dimerowych [135]. W tym kontekście dodajmy, że specyficzna struktura *BCP*, charakteryzująca się względnie dużym nieporządkiem orientacyjnym i pozycyjnym molekuł, umożliwia tworzenie się różnorodnych konformacji dimerów, co znajduje odzwierciedlenie w dużym zróżnicowaniu rejestrowanych widm fotoluminescencji badanych próbek.

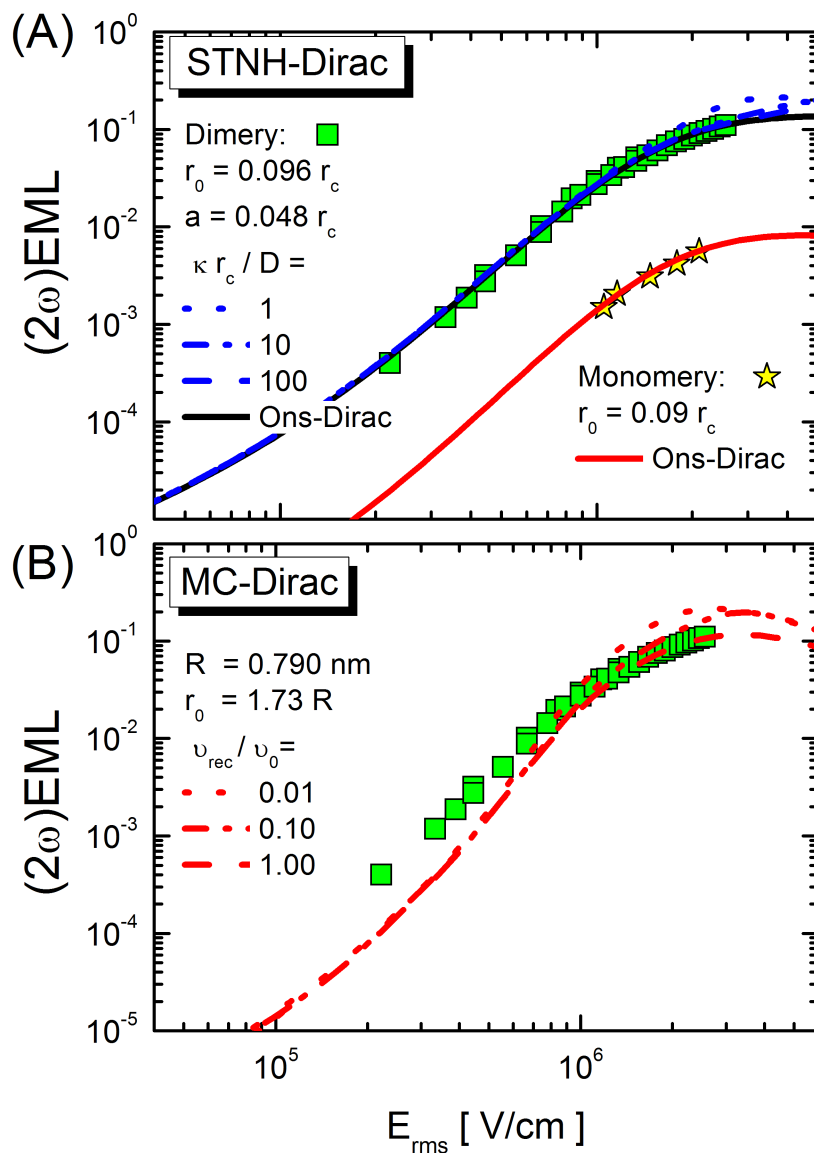
Analizę widm fotoluminescencji warstw *BCP* można również znaleźć w pracach [127, 143, 144], podczas gdy widma emisji tegoż materiału, otrzymane przy wzbudzaniu elektrycznym (widmo EL) w diodach dwuwarstwowych o strukturze ITO/*BCP*/Alq₃/Mg i ITO/TPD/*BCP*/Alq₃/Mg oraz w przypadku diody jednowarstwowej, omówione zostały odpowiednio w pracach [127, 145, 146].

W celu dalszego scharakteryzowania stanów wzbudzonych w warstwach batokuproiny, zbadano widmo wzbudzeniowe sygnału $(2\omega)EML$ dla emisji globalnej, w obecności pola elektrycznego $E_{rms} = 10^6 \frac{V}{cm}$. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 6.13 przy pomocy kwadratów. Z rysunku wynika, że w zakresie długości fal od $\lambda_{wz} = 260 \text{ nm}$ do $\lambda_{wz} = 350 \text{ nm}$, związanym z absorpcją światła przez stany monomerowe, sygnał EML o charakterze

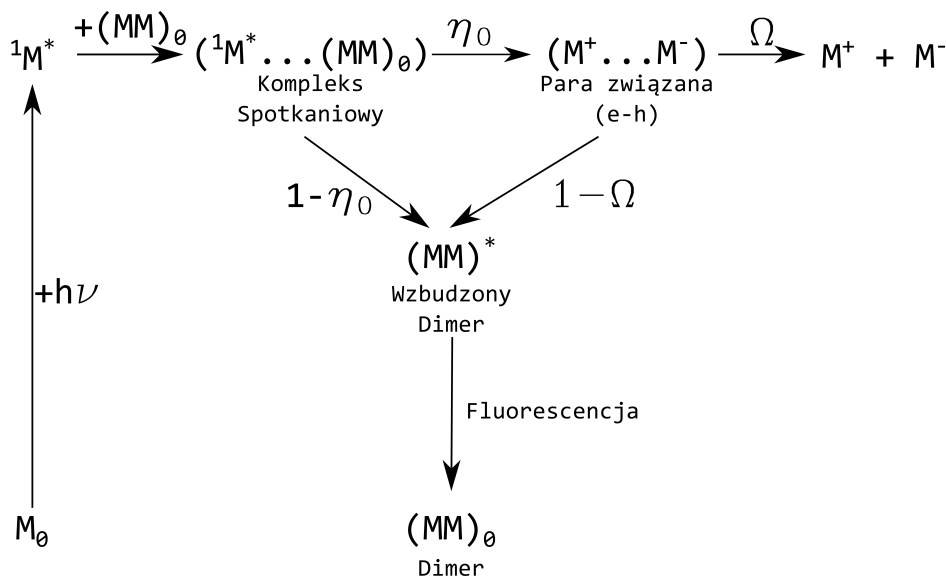
wygaszania fotoluminescencji jest praktycznie stały. Sygnał EML otrzymany przy wzbudzaniu próbki światłem o długości fali większej niż $\lambda_{wz} = 350 \text{ nm}$ był zbyt słaby, aby można było na jego podstawie wyciągnąć rzetelne wnioski.

Charakterystyki polowe sygnału EML dla emisji monomerowej (gwiazdki) oraz dimerowej (kwadraty) warstwy BCP, wzbudzanej światłem monochromatycznym o długości fali $\lambda_{wz} = 313 \text{ nm}$, zostały przedstawione na rysunku 6.14. Część (A) rysunku zawiera wynik dopasowania danych eksperymentalnych krzywymi, wyznaczonymi z wykorzystaniem modeli Ons-Dirac oraz STNH-Dirac. Jak wynika z rysunku, w przypadku obu rodzajów emisji uzyskano ich zadowalającą zgodność z modelem Onsagera. W przypadku emisji dimerowej, za początkową odległość między nośnikami ładunku przyjęto dwie średnie odległości międzymolekularne w sieci krystalicznej BCP, $r_0 = 1.78 \text{ nm}$ [130, 131], co dla $r_c = 18.6 \text{ nm}$ ($\epsilon_r = 3$) daje $r_0 = 0.096r_c$. W modelu STNH przyjęto promień sfery rekombinacji $a = 0.048r_c$. W obu modelach wydajność generacji par pierwotnych wynosiła $\eta_0 = 0.45$. Prezentowane krzywe STNH wyznaczone przy różnych wartościach parametru $\frac{\kappa r_c}{D}$, co pozwoliło na oszacowanie wartości minimalnej szybkości rekombinacji końcowej κ , wynoszącej $14 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ ($\frac{\kappa r_c}{D} = 100$) oraz górnej granicy średniego czasu tejsze rekombinacji τ_{rec} równej 5 ns . Powyższe oszacowanie odpowiada wyznaczonemu eksperymentalnie w warstwach BCP średniemu czasowi zaniku fluorescencji ($\tau = 3 \text{ ns}$ [135]), w zakresie spektralnym, w którym dominuje emisja dimerowa. W obliczeniach przyjęto, że ruchliwość elektronów w warstwie BCP wynosi $\mu = 1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ ($D = 2.6 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$) [92, 147, 148]. Sygnał EML dla emisji monomerowej udało się zmierzyć jedynie dla kilku wartości z zakresu wysokich pól elektrycznych, dlatego szczegółowa analiza polowej zależności tegoż sygnału nie była możliwa. Jedno z możliwych dopasowań dla tej emisji uzyskano na gruncie modelu Ons-Dirac, przy założeniu początkowej odległości między nośnikami ładunku $r_0 = 0.09r_c$ i wydajności generacji par pierwotnych równej $\eta_0 = 0.3$. Uzyskane wyniki wskazują, że za elektromodulację zarówno emisji monomerowej, jak i dimerowej w badanym materiale odpowiedzialny jest proces dysocjacji ekscytonów.

Dopasowania krzywych teoretycznych do danych doświadczalnych przeprowadzono także metodą symulacji Monte Carlo w regularnej sieci dyskretnej, przy wydajności generacji par pierwotnych $\eta_0 = 0.5$ (rysunek 6.14 B). W symulacjach tych przyjęto odległość między węzłami sieci $R = 0.79 \text{ nm}$, odpowiadającą średniej odległości między molekułami w sieci krystalicznej BCP [130, 131], a za początkową odległość między nośnikami ładunku, $r_0 = \sqrt{3}R$. Najlepsze dopasowanie, w zakresie wysokopolowym, uzyskano przy wartości parametru $\frac{\nu_{rec}}{\nu_0} = 1$, stąd stosunek szybkości rekombinacji do współczynnika dyfuzji $\frac{\kappa r_c}{D} = 140$, zgodny z oszacowaniem uzyskanym na gruncie formalizmu STNH. Średni czas rekombinacji, oszacowany na tej podstawie, wynosi



Rysunek 6.14: Charakterystyki połowe sygnału $(2\omega)EML$ w warstwach BCP. Wyniki doświadczalne dla emisji dimerowej zaznaczono kwadratami, dla emisji monomerowej — gwiazdkami. Krzywe teoretyczne obliczono z wykorzystaniem różnych modeli dysocjacji par e-h. Część (A) przedstawia dopasowania uzyskane na podstawie modelu Ons-Dirac (linie ciągłe) oraz modelu STNH-Dirac (linie przerywane), część (B) — wyniki symulacji Monte Carlo (linie przerywane). Próbkę o grubości 150 nm była wzbudzana światłem o długości fali 313 nm



Rysunek 6.15: Schemat powstawania wzbudzonych stanów dimerowych w warstwach BCP

$\tau_{rec} = 4.0 \text{ ns}$.

Warto w tym miejscu wspomnieć, że gdyby proces elektromodulacji fluorescencji związany był z występowaniem efektu Starka, dane doświadczalne na wykresie podwójnie logarytmicznym zastosowanym na rysunku 6.14 układałyby się równolegle do linii prostej o nachyleniu 2.

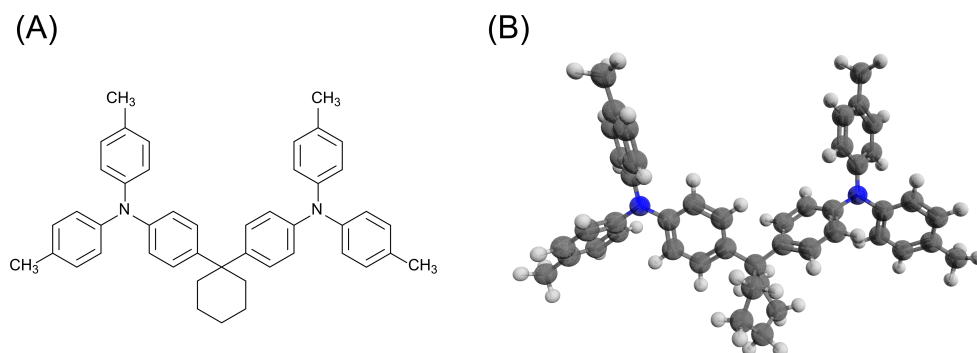
Analiza wyników EML w warstwach BCP pozwoliła zaproponować opisany poniżej mechanizm elektromodulacji fotoluminescencji. Jego schemat przedstawia rysunek 6.15. Wzbudzenie molekuł BCP światłem ultrafioletowym powoduje powstawanie monomerowych, „gorących” ekscytonów Frenkla, które mogą zaniknąć promieniście do stanu podstawowego (emisja monomerowa). Migracja stanów monomerowych w warstwie BCP może jednak prowadzić do powstawania stanów dimerowych. Stany te tworzą się w przypadku, gdy ekscytony Frenkla dyfundują do obszarów, w których powstają tak zwane kompleksy spotkaniowe (${}^1M^* \dots M_0$). Dzieje się to głównie w tych obszarach, w których konfiguracja elektronowa i ustawienie molekuł sprzyja międzymolekularnemu przeniesieniu elektronu, dzięki czemu możliwe jest tworzenie stanów ($M^+ \dots M^-$), a więc związanych par e-h. Proces ten zachodzi z wydajnością η_0 . Powstałe w ten sposób pary e-h mogą, z prawdopodobieństwem Ω , zdysocjować na swobodne nośniki ładunku lub na skutek rekombinacji — z prawdopodobieństwem $1-\Omega$, przejść do wzbudzonego stanu dimerowego $(MM)^*$. Przejście do tego stanu, z wydajnością $1-\eta_0$, może nastąpić także bezpośrednio z kompleksu spotkaniowego. Zanik wzbudzonych

stanów dimerowych wywołuje obserwowaną fluorescencję długofalową.

Wygaszanie fotoluminescencji stanów monomerowych w polu elektrycznym jest zdecydowanie słabsze niż w przypadku stanów dimerowych. Różnica ta wynika ze słabego oddziaływania pola elektrycznego na ekscytony Frenkla (stany monomerowe) i silnego jego wpływu na pary związane e-h, z udziałem których powstają stany dimerowe. Należy jednak podkreślić, że dane eksperymentalne EML dla stanów monomerowych nie pozwalają na jednoznaczne określenie odnośnego mechanizmu elektromodulacji fotoluminescencji; przebieg charakterystyki polowej sygnału EML dla emisji monomerowej można by uzasadnić m.in. występowaniem efektu Starka.

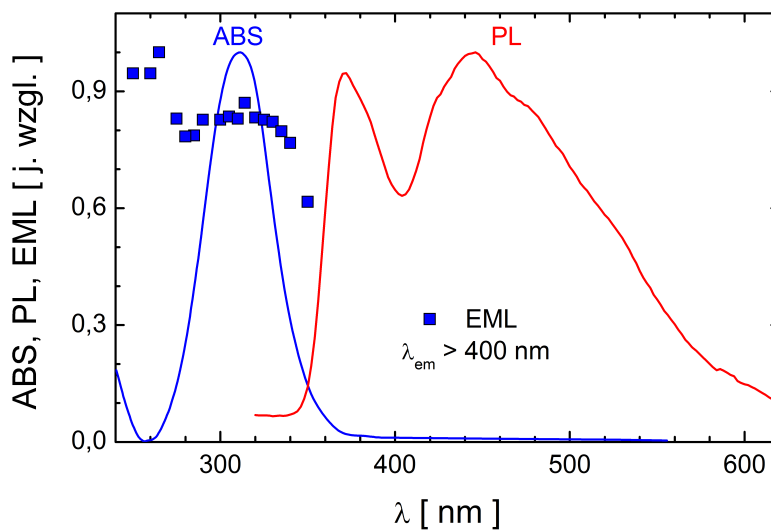
6.7 Dwuamina TAPC

Dwuamina TAPC (1,1-bis[4-[N,N -di(p -tolyl)-amino]fenylo]cykloheksan) jest materiałem, w którym zachodzi emisja ekscymerowa. Wzór półstrukturalny oraz trójwymiarowy model molekuly TAPC ilustruje rysunek 6.16. Materiał ten stosuje się w warstwach transportujących dziury [149, 150] oraz jako emiter światła niebieskiego w organicznych diodach elektroluminescencyjnych [151, 152].



Rysunek 6.16: Wzór półstrukturalny oraz trójwymiarowy model molekuly TAPC

Widma absorpcji i emisji oraz widmo wzbudzeniowe (2ω) EML emisji ekscymerowej TAPC zostały zarejestrowane w przypadku warstwy naparowanej próżniowo na podłożu szklane (rysunek 6.17). W widmie absorpcji (linia niebieska) widoczne jest jedno wyraźne maksimum dla światła o długości fali $\lambda = 300 \text{ nm}$, podczas gdy widmo fluorescencji (linia czerwona), oprócz wyraźnego maksimum dla $\lambda = 372 \text{ nm}$, zawiera także część długofalową ($\lambda > 400 \text{ nm}$), obserwowaną jedynie w ciele stałym. W wymienionym



Rysunek 6.17: Widmo absorpcji (linia niebieska) oraz fotoluminescencji (linia czerwona) warstwy TAPC o grubości 120 nm . Kwadratami naniesiono widmo wzbudzeniowe sygnału $(2\omega)EML$ w przypadku emisji długofalowej ($\lambda_{em} > 400\text{ nm}$). Przedstawione wyniki zostały zaczerpnięte z pracy [76]

zakresie spektralnym, w widmie absorpcji nie występuje dodatkowa struktura, a współczynnik absorpcji jest zanedbywalnie mały [76]. Fluorescencja warstwy TAPC obserwowana w zakresie długofalowym, związana jest z emisją ze stanów ekscymerowych [76] o czasie życia rzędu nanosekund [153]. Sygnał $(2\omega)EML$ dla emisji ekscymerowej, zmierzony w polu elektrycznym $E_{rms} = 10^6 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ (kwadraty), jest praktycznie niezależny od długości fali światła wzbudzającego w obrębie pasma absorpcji.

Charakterystykę połową wygaszania fluorescencji ekscymerowej warstw TAPC (kwadraty na rysunku 6.18 A) zarejestrowano przy długości fali światła wzbudzającego $\lambda = 313\text{ nm}$. Jak wynika z rysunku, bardzo dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych (linia ciągła) uzyskano stosując formalizm Onsagera, gdy $\eta_0 = 0.9$ oraz początkowy promień pary e-h, $r_0 = 0.082r_c$ ($r_0 = 1.52\text{ nm}$). Wartość ostatniego parametru odpowiada dwóm średnim odległościom między molekułami w sieci krystalograficznej TPD [104] (struktura krystalograficzna TAPC nie jest znana). W przypadku modelu STNH (linia przerywana), przyjmując promień sfery rekombinacji $a = 0.041r_c$ oszacowano minimalną szybkość rekombinacji końcowej $\kappa = 10 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$, co daje średni czas rekombinacji $\tau_{rec} = 0.6\text{ ns}$, zgodny z czasem zaniku emisji ekscymerowej $\tau = 1\text{ ns}$ [153]. W obliczeniach założono ruchliwość dziur w warstwach

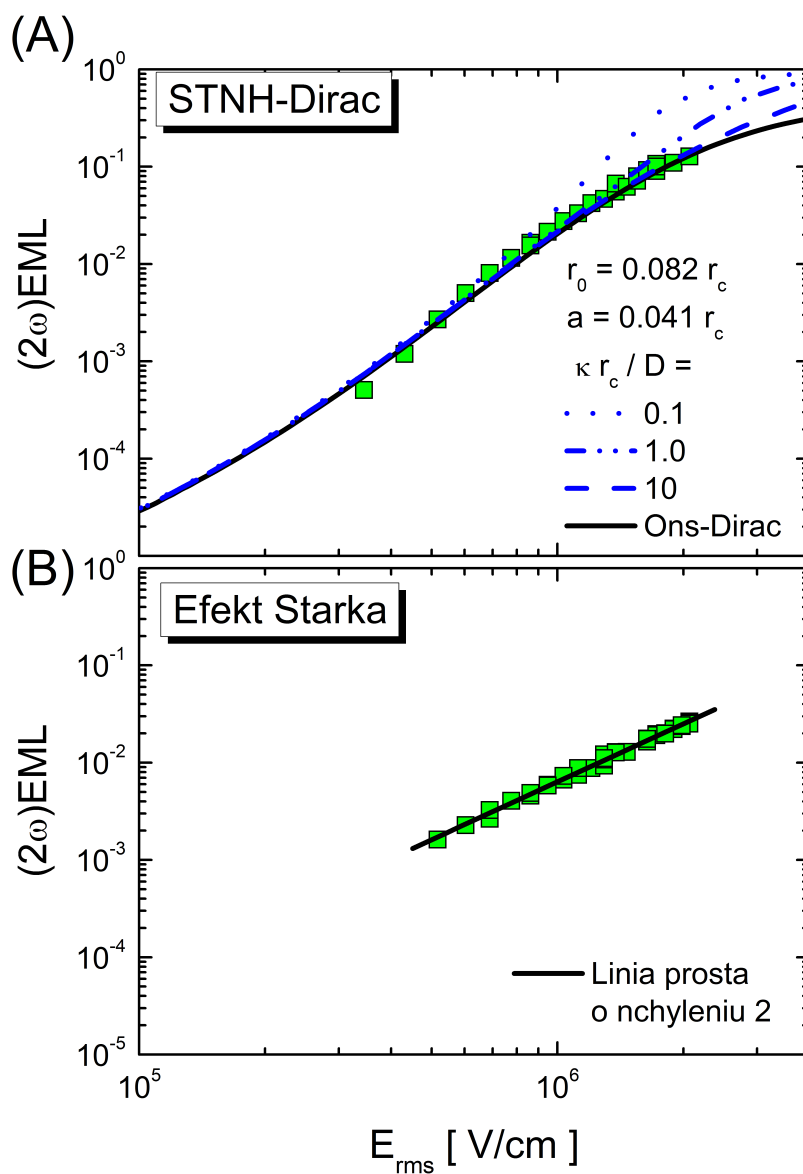
TAPC $\mu = 1.0 * 10^{-3} \frac{cm^2}{Vs}$ [154], czemu odpowiada współczynnik dyfuzji $D = 2.6 * 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$. Charakterystykę połową sygnału elektromodulowanej emisji monomerowej (kwadraty na rysunku 6.18 B) opisuje funkcja kwadratowa, a wartość zarejestrowanego sygnału jest co najmniej o rząd wielkości mniejsza od odpowiadającego mu sygnału emisji ekscymerowej. Takie cechy elektromodulowanej fotoluminescencji monomerowej można wyjaśnić na gruncie efektu Starka [76], gdy pole elektryczne modyfikuje funkcje falowe stanów wzbudzonych i zmienia siłę oscylatora przejścia elektronowego.

Mechanizm powstawania stanów ekscymerowych w warstwach TAPC jest analogiczny do omówionego w poprzednim podrozdziale mechanizmu generacji wzbudzonych stanów dimerowych w warstwach BCP (por. rysunek 6.15), z tą różnicą, że tym razem promienisty zanik wzbudzonego stanu dwumolekularnego (ekscymeru) przywraca obie molekuly do stanów podstawowych, $(MM)^* \rightarrow M_0 + M_0$ (por. także rysunek 2.5). Silne wygaszanie emisji ekscymerowej pod działaniem pola elektrycznego wskazuje, że tworzenie ekscymerów w warstwach TAPC drogą pośrednią, tj. z udziałem par związanych e-h, jest bardzo wydajnym procesem, co na gruncie modelu Onsagera i STNH znajduje swój wyraz w wysokiej kwantowej wydajności reakcji par ($\eta_0 = 0.9$).

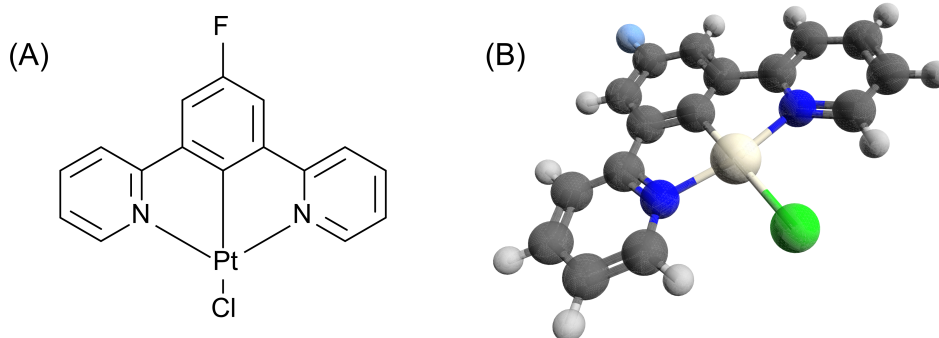
6.8 Kompleks platyny i pirydylobenzenu FPtCl

Kompleksy platyny zawierające ligandy w postaci 1,3 – di(2 – pirydylo)benzenu, zostały niedawno zastosowane jako wydajne emitery fosforescencyjne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych [155–157]. Silne oddziaływanie spin-orbita, wywołane obecnością ciężkiego atomu platyny w molekule sprawia, że przejście międzysystemowe ze stanu singletowego do stanu trypletowego jest w tym kompleksie bardzo wydajne i skutkuje pojawieniem się fosforescencji, czyli emisji ze stanu trypletowego. Sztywność molekuł omawianego związku powoduje, że przejścia bezpromieniste są w nim stosunkowo mało wydajne i preferowany jest zanik stanów wzbudzonych z emisją fotonu, co zwiększa wydajność świecenia. Upakowanie molekuł w sieci krystalicznej wywołuje silnie oddziaływanie między sąsiednimi cząsteczkami, a więc wydajne tworzenie stanów dwumolekularnych: dimerów i ekscymerów. W widmie emisyjnym warstw tego materiału występują dwa pasma w zakresie światła widzialnego: jedno powiązane z emisją ekscymerową (światło czerwone), drugie - z emisją monomerową (emisja światła o barwie zielono-niebieskiej) [158, 159]. Wkład świecenia kompleksów platyny do emisji globalnej może być kontrolowany poprzez zmianę koncentracji kompleksów Pt w matrycy. Oznacza to, że kompleksy te mogą być wykorzystane w źródłach światła białego (White Organic Light Emitting Diode — WOLED) [155, 157, 158].

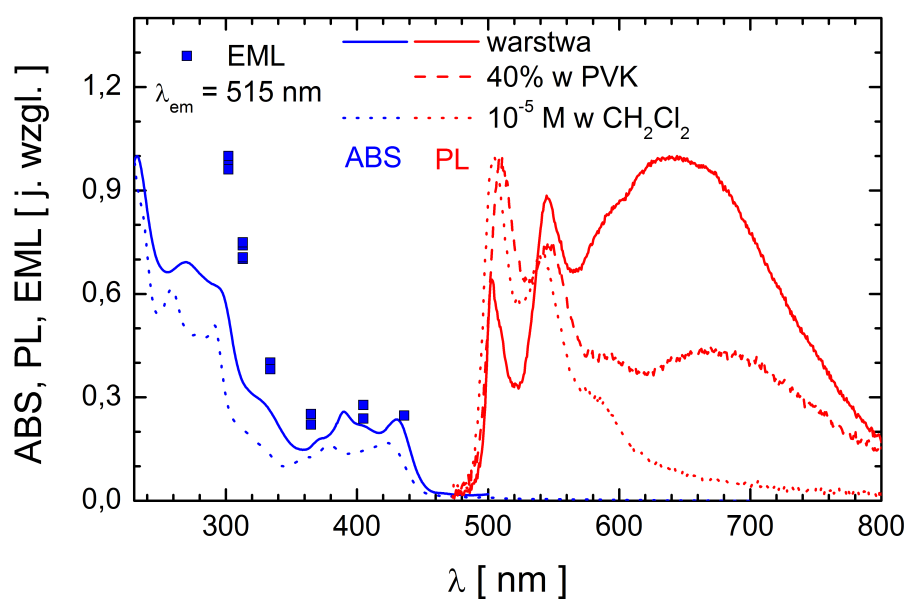




Rysunek 6.18: Charakterystyka połowa sygnału $(2\omega)EML$ dla emisji ekscymerowej (A) oraz monomerowej (B) warstw TAPC, wzbudzanych światłem o długości fali 313 nm (kwadraty). W części (A) linią ciągłą przedstawiono najlepsze dopasowanie uzyskane na podstawie modelu Ons-Dirac, natomiast liniami przerywanymi — na podstawie modelu STNH-Dirac. W części (B) rysunku przedstawiono dopasowanie przy założeniu występowania efektu Starka. Wyniki doświadczalne pochodzą z pracy [76]



Rysunek 6.19: Wzór półstrukturalny oraz trójwymiarowy model dipirydylo-benzenowego kompleksu platyny FPtCl



Rysunek 6.20: Widma absorpcji (linie niebieskie) oraz fotoluminescencji (linie czerwone) dipirydylobenzenowego kompleksu platyny FPtCl. Liniami ciągłymi przedstawiono widma dla warstwy FPtCl o grubości 100 nm. Liniami kropkowymi naniesiono widma roztworu FPtCl w CH_2Cl_2 w stosunku molowym 10^{-5} , natomiast linią kreskową — widmo emisji warstwy dwuskładnikowej FPtCl : PVK w stosunku wagowym 5 : 2. Kwadraty reprezentują zależność sygnału $(2\omega)EML$ od długości fali światła wzbudzającego próbkę, przy emisji globalnej w polu elektrycznym o natężeniu $E_{rms} = 10^6 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$

Widma absorpcji oraz emisji dipirydylobenzenowego kompleksu platyny FPtCl, którego strukturę przedstawiono na rysunku 6.19, zostały zbadane dla cienkiej warstwy oraz roztworu FPtCl o małym stężeniu (rysunek 6.20). Fotoluminescencja badanego kompleksu została także zbadana w przypadku warstwy dwuskładnikowej, FPtCl: poliwinylkarbazol (PVK). W zakresie UV, tj. dla $\lambda < 320 \text{ nm}$, absorpcja dla warstwy FPtCl (ciągła linia niebieska) i roztworu tego materiału (w CH_2Cl_2 w stosunku molowym 10^{-5} - kropkowa linia niebieska) jest bardzo silna, a oba widma są do siebie bardzo podobne. Wzbudzenie elektronowe badanego kompleksu w tym zakresie spektralnym zlokalizowane jest na ligandzie (Ligand Centered — LC) i jest ono związane z przeniesieniem elektronu między orbitalami typu π ($\pi \rightarrow \pi^*$). Słabsza absorpcja światła, obserwowana w zakresie $340 \text{ nm} - 400 \text{ nm}$, jest związana z przeniesieniem ładunku z metalu na ligand (MLCT), a więc z przejściem $d \rightarrow \pi^*$ [160, 161], podczas gdy bardzo słaba absorpcja w pobliżu $\lambda = 495 \text{ nm}$ — wynika ze wzbudzenia $S_0 \rightarrow T_1$. Przejście ze zmianą multipletowości jest co prawda przejściem zabronionym, jednakże ze względu na silne sprzężenie spin-orbita, wynikające z obecności atomu platyny, jest ono częściowo dozwolone w przypadku tejże molekuly [160]. Przedstawiony kształt widma absorpcji jest zgodny z obliczeniami kwantowo mechanicznymi dla kompleksu platyny i dipirydylobenzenu [162]. Obliczenia metodą zależnego od czasu funkcjonału gęstości elektronowej (TD DFT), z zaniedbaniem oddziaływania spin-orbita, pokazały, że wyróżnić można kilka wysokoenergetycznych stanów molekularnych typu π , silnie oddziałujących z orbitalami $5d$ atomu platyny, a niskoenergetyczne stany molekularne typu π^* zlokalizowane są na ligandach. Wkłady przeniesienia ładunku z metalu na ligand (MLCT) do przejść $S_0 \rightarrow T_1$ oraz $S_0 \rightarrow S_1$ wynoszą odpowiednio 25% oraz 32% [162].

Wydażność fotoluminescencji (fosforescencji) kompleksu FPtCl w odgazowanym roztworze CH_2Cl_2 jest duża w zakresie fal krótszych niż 600 nm , a czas zaniku fotoluminescencji relatywnie długi, rzędu kilku mikrosekund. Wygaszanie fosforescencji następuje w obecności tlenu [157], co jest typowe dla kompleksów platyny [160, 163, 164].

Widmo emisji kompleksu FPtCl, związane z przejściem elektronowym $T_1 \rightarrow S_0$, wykazuje strukturę wibracyjną przypisywaną rozciąganiu pierścieni aromatycznych. Pik obserwowany w okolicy $\lambda = 502 \text{ nm}$ związany jest z przejściem wibracyjnym $0 \rightarrow 0$, któremu w widmie absorpcyjnym odpowiada bardzo słabe maksimum przy $\lambda = 495 \text{ nm}$. Przesunięcie Stokesa dla tego przejścia wynosi zaledwie 45 meV i jest dużo mniejsze od przesunięcia związanego z przeniesieniem ładunku typu LC, które na przykład w oktaetylowej porfirynie platyny PtOEP osiąga wartość 0.41 eV [60]. Emisja w zakresie długofalowym jest obserwowana zarówno w warstwach, jak i w silnie stężonym roztworze FPtCl w CH_2Cl_2 . Intensywność tej emisji dla roztworów

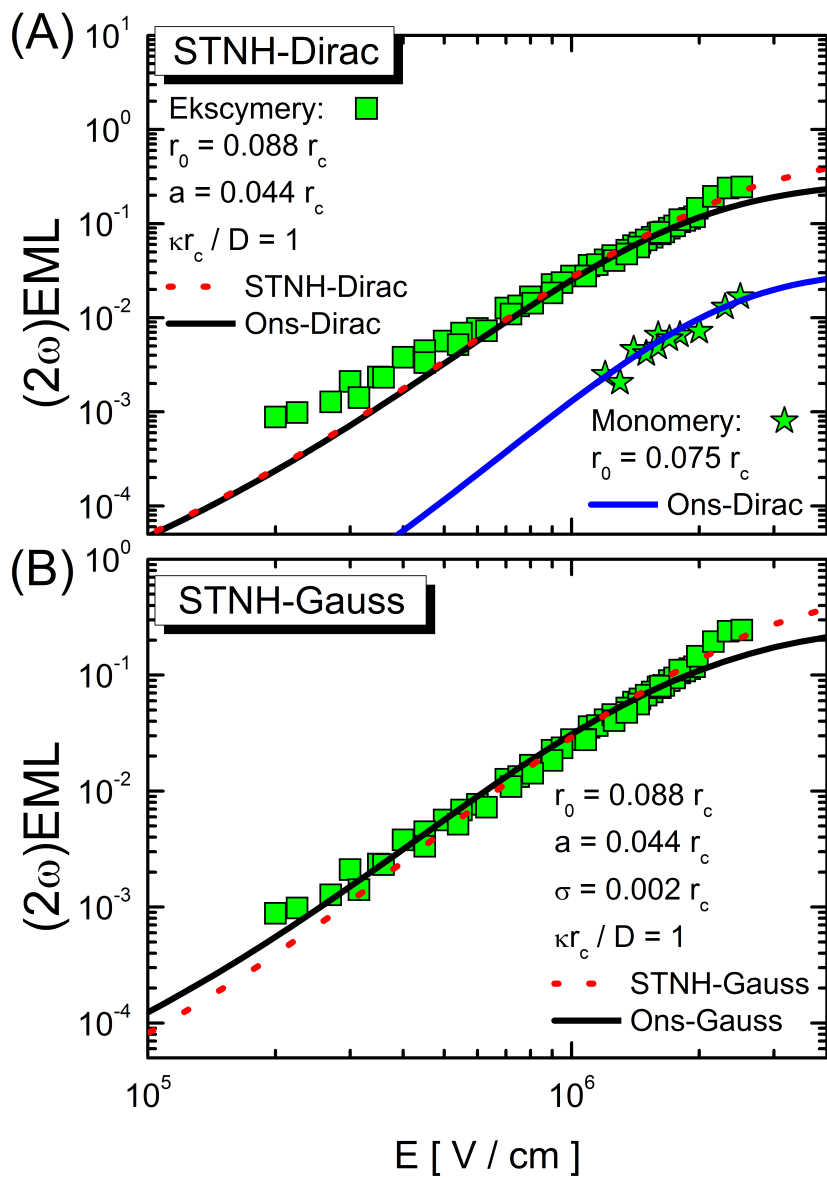
maleje wraz ze spadkiem tegoż stężenia, co sugeruje, że za jej powstawanie odpowiedzialne są ekscymery. Ze względu na płaską strukturę, molekuly FPtCl mają tendencję do ustawiania się parami, jedna nad drugą, równolegle do siebie (tzw. układ kanapkowy) [157, 163], dzięki czemu, przy odpowiednio dużej koncentracji molekuł, możliwe jest tworzenie stanów ekscymerowych. W związku z powyższym, fotoluminescencję badanego kompleksu w zakresie długofalowym można przypisać trypletowym stanom ekscymerowym. W przypadku tychże stanów, oddziaływanie między molekułami ogranicza się do oddziaływania stanu wzbudzonego jednej molekuly ze stanem podstawowym drugiej molekuly, co prowadzi do powstania szerokiego pasma emisji wzbudzenia dwumolekularnego, nie mającego odpowiednika w widmie absorpcji materiału [2, 11]. Widma emisji próżniowo naporowanych warstw oraz silnie stężonych roztworów FPtCl są niemal identyczne i praktycznie zdominowane przez fosforescencję ekscymerową.

Stosując warstwę jednoskładnikową FPtCl, zmierzono także widmo wzbudzeniowe sygnału $(2\omega)EML$ dla emisji globalnej w zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu $E_{rms} = 10^6 \frac{V}{cm}$ (rysunek 6.20) oraz charakterystykę połową tegoż sygnału przy wzbudzaniu światłem o długości fali 313 nm (rysunek 6.21).

Wygaszenie fotoluminescencji zaobserwowano dla wszystkich długości fal światła wzbudzającego, $\lambda_{wz} < 450 \text{ nm}$. W zakresie pierwszego pasma absorpcji ($390 \text{ nm} < \lambda < 430 \text{ nm}$), w którym powstają silnie związane ekscytony typu Frenkla, wydajność wygaszania jest niemal stała i wynosi około 1.5%, podczas gdy w zakresie krótkofalowym, w którym główną rolę odgrywają wysokoenergetyczne słabiej związane stany wzbudzone, wygaszanie fotoluminescencji gwałtownie wzrasta. Taka zależność sugeruje, że głównym procesem odpowiedzialnym za wygaszanie fotoluminescencji w przypadku badanego kompleksu jest dysocjacja ekscytonów na swobodne lub spuląpkowane nośniki ładunku.

Podczas pomiarów EML obserwowano emisję zarówno ze stanów monomerowych, jak i ekscymerowych. Podobnie jak w przypadku warstw TAPC, wygaszanie emisji ekscymerowej jest zdecydowanie silniejsze niż emisji ze stanów monomerowych.

Dopasowanie krzywych teoretycznych do danych doświadczalnych dla charakterystyk połowych sygnału $(2\omega)EML$ uzyskanych na podstawie modelu Ons-Dirac (linie ciągłe) oraz STNH-Dirac (linia przerywana) pokazano w części (A) rysunku 6.21. W modelu Onsagera dla emisji monomerowej za początkową odległość między nośnikami ładunku i wydajność reakcji par pierwotnych przyjęto odpowiednio $r_0 = 0.075r_c$ i $\eta_0 = 0.12$. Otrzymana przy tych założeniach krzywa dobrze opisuje uzyskane dane doświadczalne (gwiazdki na rysunku 6.21 A) i wskazuje, że wygaszenia emisji monomerowej nie można



Rysunek 6.21: Charakterystyki polowe sygnału $(2\omega)EML$ (kwadraty i gwiazdki) warstw FPtCl, uzyskane doświadczalnie przy wzbudzeniu światłem o długości fali 313 nm . Część (A) zawiera dopasowania danych doświadczalnych z wykorzystaniem modeli Ons-Dirac (linie ciągłe) i STNH-Dirac (linie przerywane); część (B) – z wykorzystaniem formalizmu Ons-Gauss (linia ciągła) i STNH-Gauss (linia przerywana)

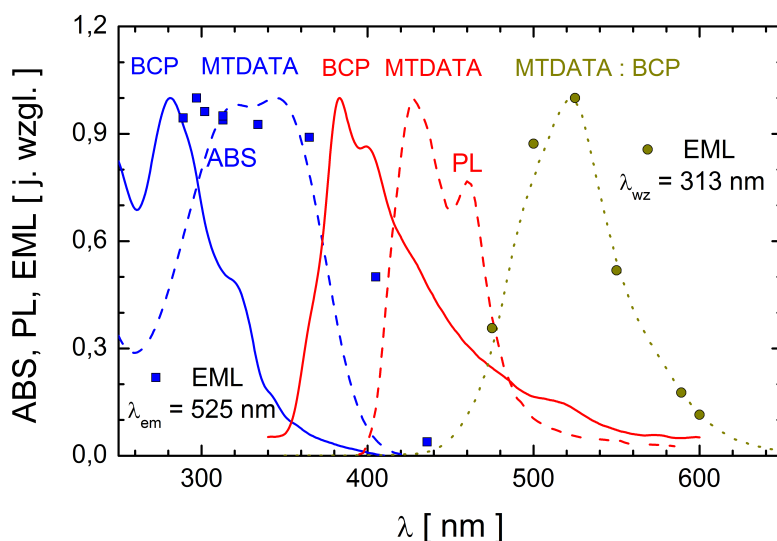
wiązać z efektem Starka — zależność pomiędzy sygnałem emisji monomero-
wej i natężeniem pola elektrycznego nie jest kwadratowa. W przypadku emisji
ekscymerowej przyjęto, że początkowa odległość między nośnikami ładunku
wynosi $r_0 = 0.088r_c$, a promień sfery rekombinacji końcowej $a = 0.044r_c$ przy
 $r_c = 18.6 \text{ nm}$. Taka wartość promienia odpowiada średniej odległości mię-
dzy molekułami w sieci krystalicznej PtOEP równej $R = 0.9 \text{ nm}$ [165]. Jako
wydajność reakcji par e-h przyjęto $\eta_0 = 0.7$. Uzyskane w ten sposób (model
Ons-Dirac) dopasowanie słabo odtwarza wyniki doświadczalne (kwadraty na
rysunku 6.21), przy czym szczególnie duże odstępstwa występują w zakresie
wysokopoloowym. Dobre dopasowanie, ale tylko w zakresie wysokopolo-
wym, otrzymano w ramach modelu STNH-Dirac. Niestety, w zakresie niskopolo-
wym krzywe uzyskane z zastosowaniem obydwu modeli wyraźnie odbiegają
od danych doświadczalnych.

Znacznie lepsze dopasowanie do wyników EML dla emisji ekscyplekso-
wej (rysunek 6.21 B) uzyskano w przypadku modeli Onsagera i STNH przy
założeniu występowania pewnego rozkładu promieni par pierwotnych, co od-
zwierciedla — charakterystyczną dla warstw organicznych — cechę nieupo-
rządkowania strukturalnego. W obliczeniach przyjęto, że odległości między
nośnikami ładunku opisuje rozkład Gaussa o zadanej szerokości $\sigma = 0.002r_c$
(0.04 nm), o maksimum przy odległości $r_0 = 0.088r_c$, a wydajność reakcji
par e-h wynosi $\eta_0 = 0.12$. W przypadku modelu STNH założono promień
sfery rekombinacji końcowej $a = 0.044r_c$ oraz stwierdzono, że wartość pa-
rametru szybkości rekombinacji końcowej ($\frac{\kappa r_c}{D}$) mieści się w przedziale od
1 do 5. Powyższe prowadzi do szybkości rekombinacji końcowej κ od $1 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$
do $7 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$. Podany przedział otrzymano, przyjmując ruchliwość nośników ła-
dunku $\mu = 1 * 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$, typową dla warstw organicznych (współczynnik
dyfuzji $D = 2.6 * 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$). Oszacowany na tej podstawie czas rekombinacji
 τ_{rec} zawiera się w przedziale od 5 ns do 50 ns . Zgodnie z wynikami badań fo-
toluminescencji czasowo-rozdzielczej w analogicznym układzie F_2PtCl , czas
narastania jego fosforescencji wynosi $\tau = 10 \text{ ns}$ [60] i powinien być utożsa-
miany z czasem rekombinacji nośników ładunku — przy założeniu, że proces
formowania ekscymerów jest ograniczony czasem życia par e-h.

Różnica w wydajności wygaszania fotoluminescencji dla emisji monome-
rowej i emisji ekscymerowej jest skutkiem cech procesu tworzenia wzbudzo-
nych stanów dwumolekularnych (por. rysunek 6.15), w którym istotną rolę
odgrywa znaczący udział stanów jonowych — jak w warstwach TAPC (ekscy-
mery singletowe) i w warstwach BCP (dimery singletowe). Mechanizm gene-
racji stanów ekscymerowych w FPtCl jest analogiczny do mechanizmu reakcji
tego typu stanów w warstwach TAPC z tą różnicą, że w procesie dysocjacji
uczestniczą ekscytony trypletowe.

6.9 Układ dwuskładnikowy m-MTDATA:BCP

Układy dwuskładnikowe typu donor elektronu-akceptor elektronu są wykorzystywane jako emitery w ekscypleksowych diodach elektroluminescencyjnych [7] lub jako materiały aktywne w heterozłączowych, objętościowych ogniwach fotowoltaicznych [11].



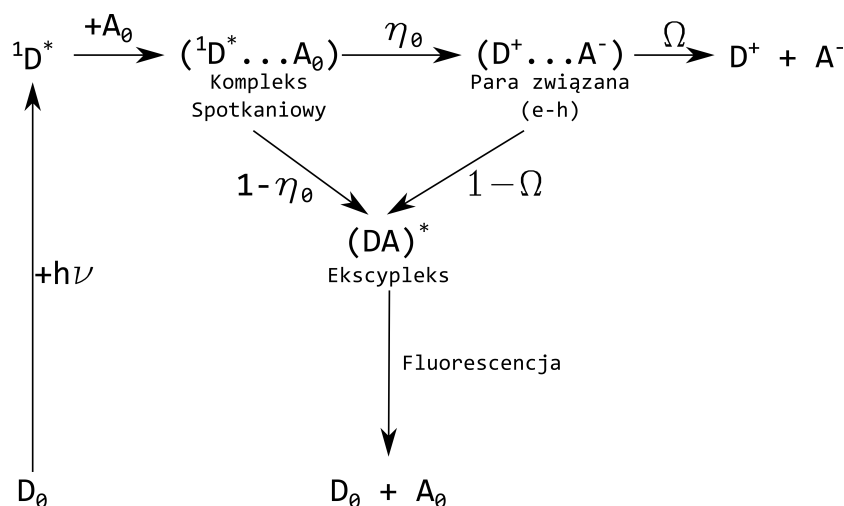
Rysunek 6.22: Widma absorpcji (linie niebieskie) i fotoluminescencji (linie czerwone) warstw: BCP — linie ciągłe, MTDATA — linie kreskowe oraz widmo fotoluminescencji warstwy dwuskładnikowej MTDATA:BCP — linia kropkowa. Kwadratami naniesiono zależność sygnału $(2\omega)EML$ od długości fali światła wzbudzającego próbkę, przy emisji o długościach fal światła $\lambda > 500 \text{ nm}$. Kółka obrazują zależność sygnału $I_{2\omega}$ od długości fali światła emitowanego przez próbkę, wzbudzaną światłem o długości fali 313 nm

Przykładowym układem tego typu jest układ m – MTDATA:BCP, którego widmo emisji, wraz z widmami emisji dla cienkich warstw jednoskładnikowych m – MTDATA i BCP, przedstawione zostało na rysunku 6.22. Warstwa dwuskładnikowa o stosunku objętościowym 1 : 1 została wytworzona metodą jednoczesnego naporowania z dwóch piecyków. Widma zarejestrowano przy wzbudzeniu próbek światłem o długości fali $\lambda = 313 \text{ nm}$. Jak można zauważyć, widmo emisji warstwy dwuskładnikowej, z maksimum przy długości fali $\lambda = 525 \text{ nm}$, jest znacząco przesunięte w kierunku fal dłuższych względem widm emisji warstw jednoskładnikowych BCP i m – MTDATA. Ponadto, kształt widma emisji warstwy dwuskładnikowej jest obły i nie wy-

kazuje żadnych szczególnych cech. Brak pokrywania się widma emisji warstwy dwuskładnikowej z widmami emisji poszczególnych składników tworzących tę warstwę przypisywany jest emisji ekscypleksowej [166]. Pomiary widma wzbudzeniowego sygnału EML, przy emisji światła o długości fali $\lambda_{em} = 525 \text{ nm}$, w polu elektrycznym o natężeniu $E_{rms} = 10^6 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ (kwadraty na rysunku 6.22), wykazały, że wydajność wygaszania fotoluminescencji dla światła wzbudzającego z zakresu silnej absorpcji warstwy dwuskładnikowej jest praktycznie stała. W stanie ekscypleksowym, nośniki ładunku już w początkowej fazie są częściowo rozdzielone na dwie sąsiednie molekuly. W przypadku warstwy mieszanej $m - \text{MTDATA} : \text{BCP}$, elektron zlokalizowany jest w głównej mierze na molekule akceptora BCP, natomiast dziura — na molekule donora $m - \text{MTDATA}$, co znacznie ułatwia separację nośników ładunku.

Widmo emisyjne sygnału EML ($I_{2\omega}$) warstwy dwuskładnikowej, wzbudzonej światłem o długości fali $\lambda_{wb} = 313 \text{ nm}$ i umieszczonej w zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu $E_{rms} = 10^6 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ (kółka na rysunku 6.22), pokrywa się z widmem fotoluminescencji warstwy dwuskładnikowej. Oznacza to, że w wygaszaniu fotoluminescencji uczestniczą stany ekscypleksowe, powstające w dużej mierze w wyniku rekombinacji bliźniaczej par e-h, rozrywanych polem elektrycznym.

Stany ekscypleksowe w warstwach $m - \text{MTDATA}:\text{BCP}$ przy wzbudzeniu optycznym są wytwarzane zgodnie z mechanizmem przedstawionym na rysunku 6.23. Za powstawanie tychże stanów odpowiedzialne są wzbudzone molekuly donora elektronu ${}^1D^*$ (lub alternatywnie, molekuly akceptora elek-



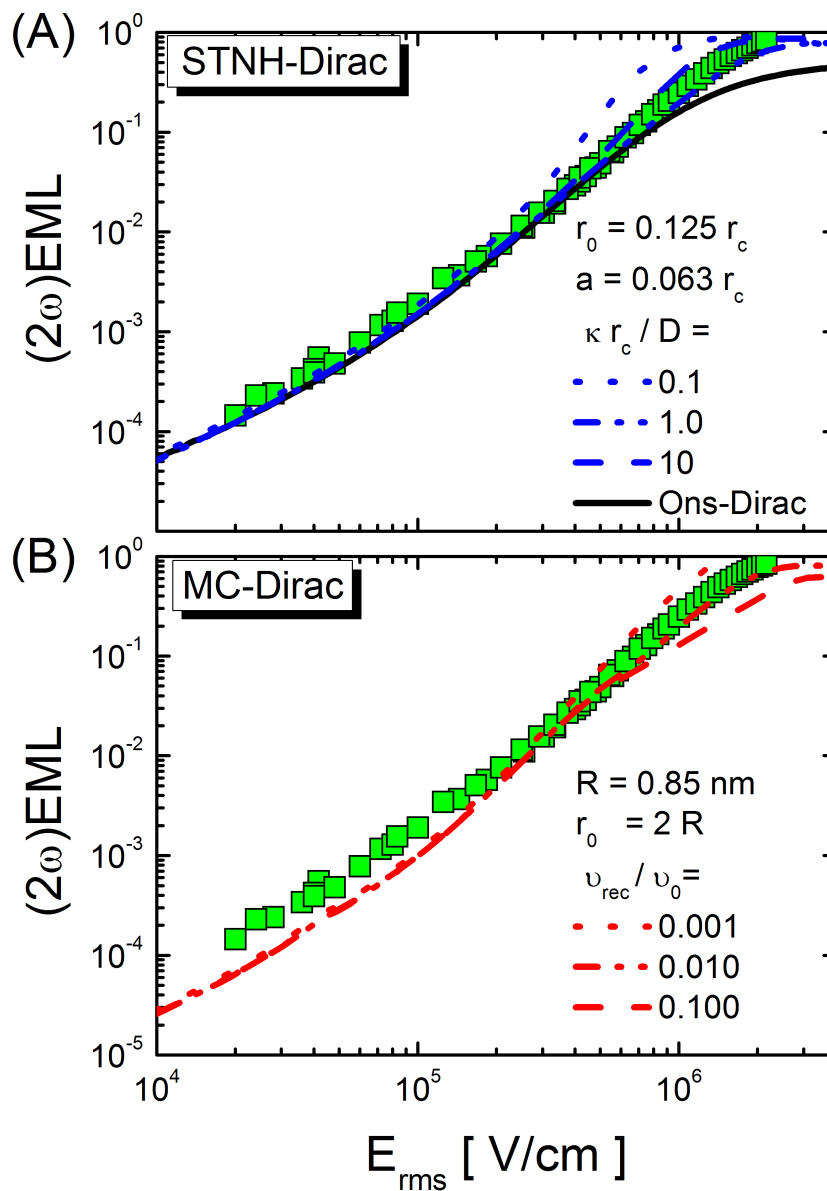
Rysunek 6.23: Mechanizm powstawania stan\u00f3w ekscypleksowych w warstwach $m - \text{MTDATA}:\text{BCP}$

tronu ${}^1A^*$), które w wyniku migracji mogą dotrzeć w pobliże molekuly akceptora elektronu A_0 (lub molekuly donora elektronu D_0), tworząc kompleks spotkaniowy (${}^1D^*...A_0$) (lub (${}^1A^*...D_0$)). Tak powstały kompleks spotkaniowy, poprzez transfer elektronu, rozpada się z prawdopodobieństwem η_0 na parę związaną e-h, w której dodatni nośnik ładunku znajduje się na donorze elektronu, a ujemny nośnik — na akceptorze elektronu. Powstała w ten sposób para e-h, z prawdopodobieństwem Ω , może ulec dysocjacji na swobodne nośniki ładunku lub z prawdopodobieństwem, $1 - \Omega$, zrekombinować tworząc stan ekscypleksowy $(DA)^*$. W wyniku fluorescencji stan ten może odtworzyć stany podstawowe obu molekuł. Stan ekscypleksowy może również powstawać bezpośrednio z kompleksu spotkaniowego, z prawdopodobieństwem, $1 - \eta_0$.

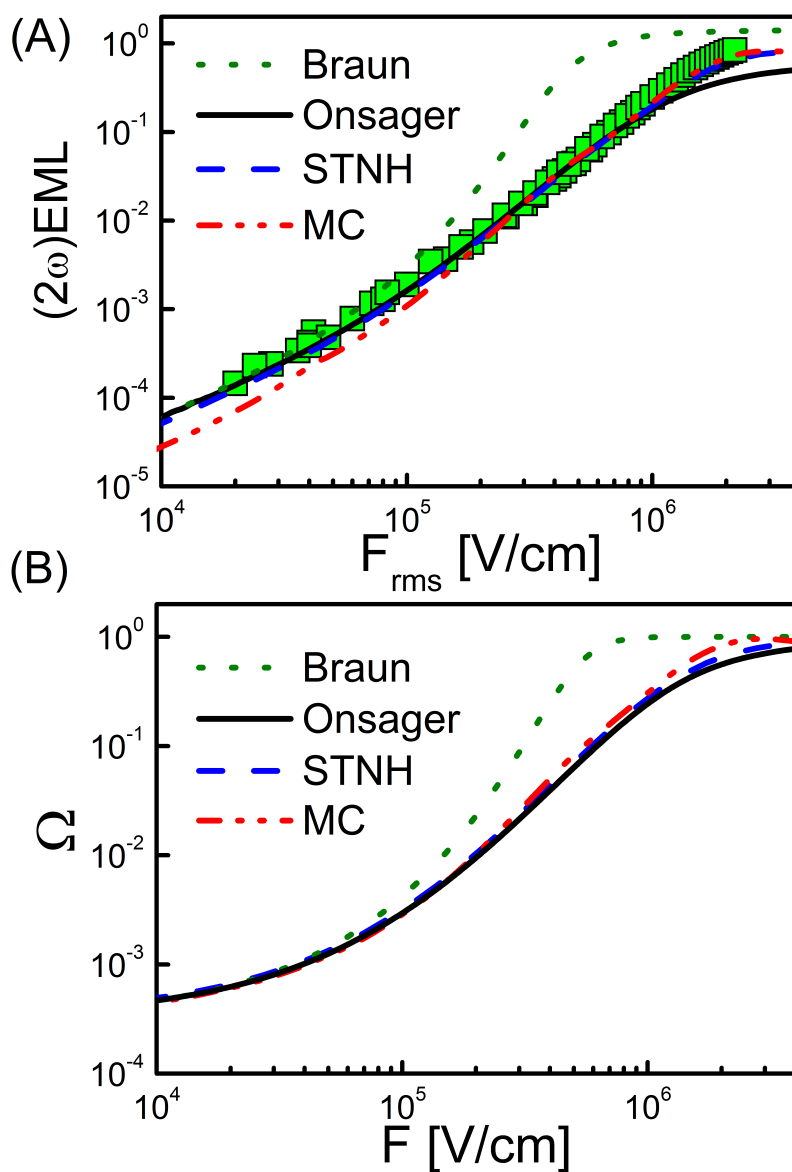
Charakterystyki polowe sygnału $(2\omega)EML$ warstwy dwuskładnikowej m – MTDATA:BCP (rysunek 6.24 A) porównano z krzywymi teoretycznymi modeli Ons-Dirac i STNH-Dirac, zakładając ich charakterystyczne parametry: $r_0 = 0.125r_c$ i $a = 0.063r_c$ — zbliżone odpowiednio do wartości dwóch i jednej średniej odległości międzymolekularnej w materiałach organicznych. W obliczeniach przyjęto wydajność reakcji par e-h, $\eta_0 = 0.9$. Jak wynika z rysunku, krzywa wyznaczona z wykorzystaniem modelu Onsagera w zakresie wysokopolowym leży wyraźnie poniżej wyników doświadczalnych. Obserwowaną niezgodność można usunąć stosując model STNH, przy założeniu skończonej szybkości rekombinacji końcowej, gdy wartość parametru $\frac{\kappa r_c}{D}$ znajduje się w przedziale od 1 do 10. Określona szybkość rekombinacji końcowej, przy $D = 5.2 * 10^{-7} \frac{cm^2}{s}$ mieści się w tym przypadku w przedziale od $\kappa = 0.3 \frac{cm}{s}$ do $\kappa = 3 \frac{cm}{s}$, a czas rekombinacji — w przedziale od $\tau_{rec} = 42 ns$ do $\tau_{rec} = 420 ns$. Wynik ten odpowiada czasowi zaniku fluorescencji ekscypleksowej, $\tau_{rec} = 200 ns$ [167]. W obliczeniach przyjęto, że wypadkowa ruchliwość nośników ładunku jest równa ruchliwości dziur w warstwach m – MTDATA, $\mu = 2 * 10^{-5} \frac{cm^2}{Vs}$. Należy zaznaczyć, że ruchliwość nośników w układzie dwuskładnikowym m – MTDATA:BCP nie jest znana, ale z pewnością jest ona mniejsza od podanej powyżej wartości. Oznacza to, że podany wynik jest górną graniczną wartością czasu rekombinacji.

Dopasowanie krzywej teoretycznej do wyników doświadczalnych otrzymano także na gruncie modelu dyfuzji w sieci dyskretnej, z odległością międzywęzłową $R = 0.85 nm$ (rysunek 6.24 B) oraz w ośrodku ciągłym dla modelu Brauna (rysunek 6.25 A). W ramach pierwszego z wymienionych modeli założono, że początkowa odległość między nośnikami ładunku i wydajność reakcji par e-h wynoszą odpowiednio: $r_0 = 2R$ oraz $\eta_0 = 0.9$. Stosunkowo dobre dopasowanie, zwłaszcza w części wysokopolowej charakterystyki, otrzymano przy $\nu_{rec}/\nu_0 = 0.01$, co odpowiada szybkości rekombinacji końcowej $\kappa = 1.3 \frac{cm}{s}$ i czasowi rekombinacji $\tau_{rec} = 230 ns$.

W przypadku modelu Brauna skorzystano ze zmodyfikowanego wzoru



Rysunek 6.24: Charakterystyki polowe sygnału $(2\omega)EML$ warstw *MTDATA:BCP* wzbudzanych światłem o długości fali 313 nm (kwadraty). W części (A) rysunku przedstawiono krzywe dopasowujące na podstawie modelu STNH-Dirac (linie przerywane) oraz Ons-Dirac (linia ciągła). W części (B) rysunku pokazano dopasowania uzyskane metodą symulacji MC w regularnej sieci krystalicznej



Rysunek 6.25: Charakterystyki połowe sygnału $(2\omega)EML$ w przypadku warstw *MTDATA*:BCP, wzbudzanych światłem o długości fali 313 nm (kwadraty). W części (A) rysunku przedstawiono dopasowania dla danych doświadczalnych $(2\omega)EML$ z wykorzystaniem modeli: Brauna — linia kropkowa; Ons-Dirac — linia ciągła; STNH-Dirac — linia kreskowa oraz MC-Dirac — linia kropkowo-kreskowa. Część (B) rysunku prezentuje charakterystyki stałopolowe dla powyższych modeli; na osi rzędnych odłożono prawdopodobieństwo dysocjacji Ω . Wyniki doświadczalne pochodzą z rysunku 6.24

(4.35) na prawdopodobieństwo rozdziału pary e-h:

$$\Omega(F) = \left[\frac{Au}{2I_1(u)} + 1 \right]^{-1}, \quad (6.16)$$

w którym $u = 2\sqrt{\frac{e r_c F}{k_B T}}$ a $I_1(u)$ jest zmodyfikowaną funkcją Bessela pierwszego rzędu. W powyższym wzorze $A = \frac{k_f}{k_d(F=0)}$ jest parametrem właściwym dla danego ekscypleksu, opisującym stosunek szybkości zaniku bez dysocjacji (k_f) do szybkości dysocjacji ($k_d(F=0)$), przy braku zewnętrznego pola elektrycznego. W obliczeniach przyjęto, że parametr ten ma wartość $A = 3000$, to jest na każde trzy tysiące ekscypleksów jeden ekscypleks uczestniczy w akcji dysocjacji na nośniki ładunku. Z rysunku wynika, że model Brauna dobrze odtwarza dane doświadczalne dla niskich pól elektrycznych, jednak wraz ze wzrostem natężenia pola krzywa teoretyczna zaczyna znacząco odbiegać od danych eksperymentalnych. Wynika stąd, że stosowanie modelu Brauna do opisu rekombinacji bliźniaczej w układach donor elektronu-akceptor elektronu może być nieuzasadnione. Dla porównania, rysunek 6.25 A przedstawia najlepsze dopasowania, uzyskane z wykorzystaniem modeli Onsagera, STNH oraz symulacji Monte Carlo. Porównanie zależności prawdopodobieństwa dysocjacji Ω od natężenia stałego pola elektrycznego dla diskutowanych modeli (rysunek 6.25 B) wskazuje, że przewidywania modelu Brauna pokrywają się z pozostałymi modelami jedynie w przypadku niskich pól elektrycznych, podczas gdy w wysokich polach krzywe braunowskie znacząco odbiegają od rezultatów uzyskanych z zastosowaniem pozostałych rozważanych modeli. Można zatem stwierdzić, że model Brauna znajduje zastosowanie jedynie w zakresie słabych pól elektrycznych. W przypadku silniejszych pól, należy zachować dużą ostrożność przy interpretacji wyników doświadczalnych na gruncie tegoż modelu.



Rozdział 7

Podsumowanie i wnioski

W przedkładanej rozprawie przedstawiono i omówiono wybrane modele separacji nośników ładunku, zarówno w ujęciu ośrodka ciągłego, jak i w przypadku dyskretnej sieci krystalicznej.

Porównano cechy rozwiązania równania dyfuzji w modelu Onsagera z roku 1934 z modelem Onsagera z roku 1938, gdy położenie maksimum rozkładu promieni par e-h znajduje się w punkcie rekombinacji (odległość między nośnikami w parze e-h $r_0 = 0$), a funkcja rozkładu odległości przechodzi w funkcję delta Diraca. Ponadto, uzyskane wyniki numeryczne pozostają w zgodzie z faktem, że model Onsagera z roku 1938 jest granicznym przypadkiem bardziej ogólnego modelu STNH, gdy promień sfery rekombinacji końcowej nośników ładunku dąży do zera, a szybkość tejże rekombinacji zmierza do nieskończoności.

Wykorzystując model Millera-Abrahamsa, w rozprawie przeprowadzono także gruntowną analizę procesu dysocjacji par e-h w dyskretnej sieci krystalicznej. W rozpatrywanym modelu założono, że szybkość rekombinacji końcowej nośników ładunku jest skończona, co pozwoliło ocenić jej wpływ na wydajność rozdziału par e-h. Przeanalizowano również wpływ na wydajność dysocjacji par e-h nieporządku energetycznego oraz braku symetrii sferycznej funkcji falowej nośników.

Omówione modele separacji nośników posłużyły do analizy danych eksperymentalnych elektromodulowanej fotoluminescencji w przypadku szeregu materiałów molekularnych, w których za emisję odpowiedzialne są różne stany wzbudzenia elektronowego. Są to w szczególności: monomery singletowe (TAPC, m – MTDATA, BCP, Alq₃) i trypletowe (Ir(ppy)₃, FPtCl), ekscymery singletowe (TAPC) i trypletowe (FPtCl), dimery singletowe (BCP) oraz ekscypleksy singletowe (warstwy dwuskładnikowe m – MTDATA : BCP).

Wyniki elektromodulowanej fotoluminescencji, mierzonej na próbkach sandwichowych o strukturze Al/warstwa organiczna/Al, niezależnie od rodzaju

materiału, charakteryzują się pewnymi wspólnymi cechami. Przede wszystkim, w każdym z przypadków obserwowano wygaszenie fotoluminescencji, które w polu elektrycznym o natężeniu większym od $10^6 \frac{V}{cm}$ zwykle osiągało lub nawet przekraczało poziom 10%. Przykładowo, w polu elektrycznym o natężeniu około $3 * 10^6 \frac{V}{cm}$ wygaszenie fluorescencji ekscypleksowej w układzie dwuskładnikowym $m - MTDATA:BCP$ przekraczało 90%, a wygaszenie fosforescencji monomerowej w kompleksie $Ir(ppy)_3$ wynosiło około 30%. W widmach wzbudzeniowych obserwowano zwykle wydatny wzrost sygnału EML powyżej głównego (niskoenergetycznego) pasma absorpcji, gdzie uwidacznia się udział wyższych stanów energetycznych. W silnych polach elektrycznych sygnały EML wykazywały tendencję do osiągnięcia stałych wartości. Powyższe dotyczy zarówno emisji ze stanów singletowych (TAPC, $m - MTDATA$, Alq_3), jak i trypletowych ($Ir(ppy)_3$, FPtCl) — nie tylko stanów emitujących jednomolekularnych, ale również singletowych ekscymerów w TAPC, trypletowych ekscymerów w FPtCl, singletowych dimerów w BCP czy singletowych ekscypleksów w układzie $m - MTDATA:BCP$. Występująca różnorodność materiałów i stanów wzbudzenia elektronowego wskazuje nie tylko na powszechność zjawiska elektromodulacji fotoluminescencji w ośrodkach organicznych, ale przede wszystkim na to, że rodzaj stanu emitującego nie jest czynnikiem decydującym o występowaniu tegoż zjawiska. Można więc sądzić, że w mechanizmie wygaszania fotoluminescencji istotną rolę odgrywają nie same stany emitujące, ale raczej ich „gorące” (niezrelaksowane wibracyjnie) prekursorzy, powstające bezpośrednio po akcie absorpcji światła.

Stany wzbudzone dwumolekularne (dimery, ekscymerzy i ekscypleksy) wykazują większą podatność na wygaszanie fotoluminescencji niż stany monomolekularne, ze względu na istotny udział przeniesienia ładunku w pierwotnym wzbudzeniu elektronowym. Aby wyjaśnić te różnice, zastosowano model, w którym dysocjują nie same stany emitujące, ale ich prekursorzy w postaci kompleksów spotkaniowych $M_1^* \cdots M_2$, utworzonych w specyficznych, o odpowiednim ustawieniu molekuł, obszarach sieci krystalicznej i przechwytyjących wzbudzenie elektronowe. Stany emitujące $(M_1M_2)^*$ powstają tu albo w sposób bezpośredni ze stanów $(M_1^* \cdots M_2)$, albo drogą pośrednią, w wyniku rekombinacji par bliźniaczych $(M^+ \cdots M^-)$, przy czym drugi z tychże procesów jest modulowany polem elektrycznym (por. schemat na rysunku 6.15). W przypadku stanów wzbudzonych monomolekularnych, na wydajną dysocjację ekscytonów ma wpływ nie tylko korzystne dla transferu elektronu wzajemne ustawienie molekuł w sieci krystalicznej lub obszarach nieuporządkowanych ciała stałego (np. kierunki łatwej dysocjacji w sieci Alq_3 lub $Ir(ppy)_3$), ale również delokalizacja energii i ładunku wzbudzenia elektronowego w samej cząsteczce — jak to ma miejsce w dendrymerze aminowym $m - MTDATA$ czy w przypadku przejść elektronowych typu MLCT w kompleksach $Ir(ppy)_3$



i FPtCl.

Pod działaniem pola elektrycznego wygaszana jest nie tylko fluorescencja ale również fosforescencja, co obserwuje się w organicznych kompleksach irydu i platyny. Ze względu na silne sprzężenie spin-orbita występujące w tego rodzaju materiałach, zgodnie z uwagami przytoczonymi powyżej, należy sądzić, że bezpośrednim prekursorem par e-h w procesie dysocjacji są tu „gorące” ekscytony trypletowe T^* .

Elektromodulowana fotoluminescencja w przypadku materiałów badanych w tej rozprawie jest wywołana elektryczno-połową modyfikacją procesu dysocjacji ekscytonowych stanów wzbudzonych na nośniki ładunku. Inne zjawiska odpowiedzialne za EML: efekt Starka, oddziaływanie ekscyton-nośnik ładunku, modyfikacja transferu energii — mogą być zaniedbane. Analizowane wyniki EML można spójnie zinterpretować na podstawie teorii dysocjacji ekscytonów, przy czym można założyć niezależność od pola elektrycznego procesu pierwotnej separacji ładunku. Spowodowane jest to faktem, że w przeprowadzonych eksperymentach stany wzbudzone generowane są przez oświetlenie próbki światłem o energii fotonów zdecydowanie większej niż wymagana do wytworzenia najniższego stanu wzbudzonego. Istniejąca nadwyżka energii może odgrywać większą rolę w procesie formowania się pierwotnych par e-h niż zewnętrzne pole elektryczne. W takich warunkach wzbudzanie optyczne odbywa się zwykle w sąsiedztwie energetycznym stanów pasma przewodnictwa, co sprawia, że autojonizacja gorących ekscytonów Frenkla S^* jest procesem stosunkowo wydajnym. Fakt ten znajduje potwierdzenie w dużej wartości pierwotnej wydajności kwantowej kreacji par e-h η_0 , uzyskanej na podstawie analizy wyników doświadczalnych.

Posługując się danymi doświadczalnymi pokazano, że podane przez Brauna empiryczne wyrażenie na prawdopodobieństwo dysocjacji par e-h można z powodzeniem stosować jedynie w wąskich zakresach pól elektrycznych. Zastosowanie modelu Poole’a-Frenkla w materiałach organicznych wydaje się również całkowicie nieuzasadnione, gdyż w modelu tym nośnik ładunku przeskakuje nad barierą potencjału w jednoetapowym procesie aktywowanym termicznie. Jest to mało prawdopodobne, jeśli wziąć pod uwagę, że w materiałach tych bariera potencjału rozciąga się na kilkanaście odległości międzymolekularnych.

Opis procesu dysocjacji ekscytonów w materiałach organicznych powinien uwzględniać wieloetapowe pokonywanie przez nośniki ładunku bariery potencjału. Dokonuje się tego rozpatrując dyfuzję nośników w ośrodku ciągłym lub dyskretnym.

Różne formalizmy dyfuzyjnego rozdziału par e-h, zarówno w ośrodku ciągłym jak i dyskretnym (model Onsagera, model STNH, symulacje MC), prowadzą do spójnego opisu procesu dysocjacji ekscytonów i rekombinacji koń-



cowej par e-h. Oszacowana na podstawie tych modeli początkowa odległość między nośnikami ładunku w parze e-h wynosi około dwóch średnich odległości międzymolekularnych w sieci krystalicznej. Natomiast proces rekombinacji końcowej zachodzi z jednej odległości międzymolekularnej, z szybkością rekombinacji od $0.1 \frac{cm}{s}$ do $10 \frac{cm}{s}$.

Modele uwzględniające skończoną szybkość rekombinacji końcowej pozwoliły oszacować czasy rekombinacji par e-h, których rzędy wielkości okazały się zgodne ze średnimi czasami zaniku fotoluminescencji w warstwach badanych materiałów. Uzyskana zgodność wskazuje na istotny udział rekombinacji bliźniaczej w procesie generacji stanów wzbudzenia elektronowego, odpowiedzialnym za fotoluminescencję rozpatrywanych materiałów. Oszacowana szybkość rekombinacji końcowej jest na tyle duża, że wyniki EML dają się zwykle w spójny sposób opisać na gruncie teorii Onsagera. Pojawiające się, w zakresie bardzo silnych pól elektrycznych (o natężeniu większym od $10^6 \frac{V}{cm}$), odstępstwa krzywych teoretycznych od danych doświadczalnych można zwykle wyeliminować stosując model STNH.

Analiza danych doświadczalnych EML metodą symulacji Monte Carlo w sieci dyskretnej pokazała również, że istotne jest uwzględnienie struktury krystalicznej badanych materiałów. Zastosowanie sieci regularnej w sytuacji, gdy struktura krystaliczna materiału wykazuje cechy wyraźnie anizotropowego uporządkowania molekuł (jak ma to miejsce w sieci Alq₃ lub Ir(ppy)₃), nie prowadzi do zadowalających wyników. W tego rodzaju materiałach proces rozdziału nośników ładunku powinien być rozpatrywany jako dyfuzja w układach jedno- lub dwuwymiarowych, w których istnieją kolumny lub płaszczyny przewodzenia.

Bibliografia

- [1] K. C. Kao and W. Hwang. *Electrical transport in solids*. Pergamon Press, 1981.
- [2] M. Pope and C. E. Swenberg. *Electronic processes in organic solids and polymers*. Oxford University Press, 2 edition, 1999.
- [3] E. A. Silinsh. *Organic molecular crystals*. Springer, 1980.
- [4] K. Pigoń and Z. Ruziewicz. *Chemia fizyczna, Tom 2: Fizykochemia molekularna*. PWN, 2009.
- [5] P. W. Atkins. Magnetic field effects. *Chemistry in Britain*, 12:214–218, 1976.
- [6] J. A. Barltrop and J. D. Coyle. *Fotochemia. Podstawy*. PWN, 1987.
- [7] J. Kalinowski. *Organic light-emitting diodes: principles, characteristics and processes*. CRC Press, 2004.
- [8] E. A. Silinsh and V. Cápek. *Organic molecular crystals: interaction, localization and transport phenomena*. American Institute of Physics, 1997.
- [9] J. Kalinowski. Excimers and exciplexes in organic electroluminescence. *Mater. Sci. - Poland*, 27(3):735–756, 2009.
- [10] A. Weller. Electron-transfer and complex formation in the excited state. *Pure Appl. Chem.*, 16(1):115–124, 1968.
- [11] M. Schwoerer and H. C. Wolf. *Organic molecular solids*. Wiley-VCH, 2007.
- [12] D. M. Hanson, J. S. Patel, I. C. Winkler, and A. Morrobel Sosa. *Modern problems in solid state physics: Molecular Spectroscopy*. North Holland, Amsterdam, 1983.



-
- [13] W. Liptay *in Excited states ed. E. C. Lim*. Academic Press, New York, 1974.
- [14] M. Yokoyama, Y. Endo, A. Matsubara, and F. H. Mikawa. Mechanism of extrinsic carrier photogeneration in poly-N-vinylcarbazole. II. Quenching of exciplex fluorescence by electric field. *J. Chem. Phys.*, 75(6):3006–3011, 1981.
- [15] M. Yokoyama, S. Shimokihara, A. Matsubara, and H. Mikawa. Extrinsic carrier photogeneration in poly-N-vinylcarbazole. III. CT fluorescence quenching by an electric field. *J. Chem. Phys.*, 76(1):724–728, 1982.
- [16] Z. D. Popovic and E. R. Menzel. Electric field-induced fluorescence quenching in organic photoconductors. *J. Chem. Phys.*, 71(12):5090–5096, 1979.
- [17] F. L. Carter. *Molecular electronic device*. Marcel Dekker, 1982.
- [18] 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.
- [19] M. Pope, J. Burgos, and N. Wotherspoon. Singlet exciton-trapped carrier interaction in anthracene. *Chem. Phys. Lett.*, 12(1):140–143, 1971.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] V. Gulbinas, R. Karpicz, I. Muzikante, and L. Valkunas. Fluorescence quenching by trapped charge carriers in N,N-dimethylaminobenzylidene 1,3-indandione films. *Thin Solid Films*, 518(12):3299–3304, 2010.
- [23] Y. Luo, H. Aziz, G. Xu, and Z. D. Popovic. Electron-induced quenching of excitons in luminescent materials. *Chem Mater.*, 19(9):2288–2291, 2007.
-



-
- [24] R. H. Young, C. W. Tang, and A. P. Marchetti. Current-induced fluorescence quenching in organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 80(5):874–876, 2002.
- [25] W. Baumann in *Physical methods of chemistry ed. B. W. Rossiter and J. F. Hamilton. vol. III B.* Wiley, 1989.
- [26] R. M. Hochstrasser and L. J. Noe. Excited state dipole moments of phenanthrene: Electric field modulation of the luminescence. *Chem. Phys. Lett.*, 5(8):489–492, 1970.
- [27] 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.
- [28] J. S. Patel and D.M. Hanson. Investigation of the Stark effect on the lowest triplet states of 1-indanone single crystals. *Chem. Phys.*, 69(3):249–258, 1982.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] S. M. Timothy, 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] R. A. Marcus. Electrostatic free energy and other properties of states having nonequilibrium polarization. I. *J. Chem. Phys.*, 24(5):979–989, 1956.
-



-
- [35] N. Ohta, M. Koizumi, S. Umeuchi, Y. Nishimura, and I. Yamazaki. External electric field effects on fluorescence in an electron donor and acceptor system: ethylcarbazole and dimethyl terephthalate in PMMA polymer films. *J. Phys. Chem.*, 100(41):16466–16471, 1996.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] C. Kittel. *Wstęp do fizyki ciała stałego*. PWN, 1974.
- [39] J. Noolandi and K. M. Hong. Theory of photogeneration and fluorescence quenching. *J. Chem. Phys.*, 70(7):3230–3236, 1979.
- [40] P. Petelenz and D. Mucha. Model calculations of the anthracene photocurrent spectrum. *Chem. Phys.*, 154(1):145–154, 1991.
- [41] P. Petelenz, M. Slawik, K. Yokoi, and M. Z. Zgierski. Theoretical calculation of the electroabsorption spectra of polyacene crystals. *J. Chem. Phys.*, 105(11):4427–4440, 1996.
- [42] G. J. Ed. Ashwell. *Molecular electronics*. Wiley, 1992.
- [43] J. Simon and J. Andre. *Molecular semiconductors*. Springer, 1984.
- [44] J. Frenkel. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors. *Phys. Rev.*, 54(8):647–648, 1938.
- [45] 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.
- [46] J. L. Hartke. The three-dimensional Poole-Frenkel effect. *J. Appl. Phys.*, 39(10):4871–4873, 1968.
- [47] L. Onsager. Initial recombination of ions. *Phys. Rev.*, 54(8):554–557, 1938.
-

-
- [48] M. Tachiya. Breakdown of the Onsager theory of geminate ion recombination. *J. Chem. Phys.*, 89(11):6929–6935, 1988.
- [49] M. Abramowitz and I. A. Stegun. *Handbook of mathematical functions: with formulas, graphs, and mathematical tables*. Courier Corporation, 1964.
- [50] A. Mozumder. Effect of an external electric field on the yield of free ions. I. General results from the Onsager theory. *J. Chem. Phys.*, 60(11):4300–4304, 1974.
- [51] J. Pan and D. Haarer. Numeric modeling of the photogeneration of free charge carriers. *Chem. Phys. Lett.*, 324(5-6):411–415, 2000.
- [52] L. Onsager. Deviations from Ohm’s law in weak electrolytes. *J. Chem. Phys.*, 2(9):599–615, 1934.
- [53] S. M. Pimblott, A. Mozumder, and N. J. B. Green. Geminate ion recombination in anisotropic media. Effects of initial distribution and external field. *J. Chem. Phys.*, 90(11):6595–6602, 1989.
- [54] S. M. Pimblott and A. Mozumder. Geminate ion recombination in anisotropic media : naphthalene. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88(20):2989–2994, 1992.
- [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] J. Jung, I. Głowacki, and J. Ulański. Analysis of electric-field assisted photogeneration in polyparacyclophane doped with 2,4,7-trinitrofluorenone. *J. Chem. Phys.*, 110(14):7000–7007, 1999.
- [57] C. Deibel, T. Strobel, and V. Dyakonov. Origin of the efficient polaron-pair dissociation in polymer-fullerene blends. *Phys. Rev. Lett.*, 103:036402, 2009.
- [58] M. Lenes, F. B. Kooistra, J. C. Hummelen, I. Van Severen, L. Lutsen, D. Vanderzande, 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.
- [59] L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetschi, and P. W. M. Blom. Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B*, 72:085205, 2005.
-



-
- [60] J. Kalinowski, W. Stampor, J. Szmytkowski, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, and P. Di Marco. Photophysics of an electrophosphorescent platinum (II) porphyrin in solid films. *J. Chem. Phys.*, 122(15):154710, 2005.
- [61] 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.
- [62] H. Sano and M. Tachiya. Partially diffusion-controlled recombination. *J. Chem. Phys.*, 71(3):1276–1282, 1979.
- [63] L. Onsager. *Solutions of the Mathieu equation of period 4π and certain related function*. PhD thesis, Yale University, 1935.
- [64] K. M. Hong and J. Noolandi. Solution of the time-dependent Onsager problem. *J. Chem. Phys.*, 69(11):5026–5039, 1978.
- [65] K. M. Hong and J. Noolandi. Solution of the Smoluchowski equation with a Coulomb potential. I. General results. *J. Chem. Phys.*, 68(11):5163–5171, 1978.
- [66] K. M. Hong and J. Noolandi. Solution of the Smoluchowski equation with a Coulomb potential. II. Application to fluorescence quenching. *J. Chem. Phys.*, 68(11):5172–5176, 1978.
- [67] A. Miller and E. Abrahams. Impurity conduction at low concentrations. *Phys. Rev.*, 120(3):745–755, 1960.
- [68] B. Ries, G. Schonherr, H. Bäessler, and M. Silver. Monte Carlo simulations of geminate-pair dissociation in discrete anisotropic lattices. *Phil. Mag. B*, 48(1):87–106, 1983.
- [69] B. Ries, G. Schönherr, H. Bäessler, and M. Silver. Monte carlo simulations of geminate-pair dissociation in discrete anisotropic lattices. *Phil. Mag. B*, 48(1):87–106, 1983.
- [70] M. Kemp and M. Silver. A Monte Carlo investigation of low-temperature geminate pair recombination dynamics in amorphous semiconductors. *Phil. Mag. Lett.*, 66(4):169–174, 1992.
- [71] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical recipes 3rd edition: the art of scientific computing*. Cambridge University Press, 2007.
-



-
- [72] W. Brütting. *Physics of organic semiconductors*. John Wiley & Sons, 2006.
- [73] W. Stampor, J. Meżyk, and J. Kalinowski. Electroabsorption study of metal-to-ligand charge transfer in an organic complex of iridium (III). *Chem. Phys.*, 300(1-3):189–195, 2004.
- [74] G. Schonherr, H. Bäslér, and M. Silver. Simulation of carrier transport and energy relaxation in a macroscopic hopping system of sites with a Gaussian energy distribution. *Phil. Mag. B*, 44(3):369–381, 1981.
- [75] J. Kalinowski, W. Stampor, and P. Di Marco. Electromodulation of luminescence in organic photoconductors. *J. Electrochem. Soc.*, 143(1):315–325, 1996.
- [76] W. Stampor. Electromodulation of fluorescence in hole-transporting materials (TPD, TAPC) for organic light-emitting diodes. *Chem. Phys.*, 256(3):351–362, 2000.
- [77] 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.
- [78] N. Ohta. Prediction of pka values of alkylphosphonic acids. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 65(9):2543–2545, 1992.
- [79] R. Kudo and M. Kotani. Effect of electric field on fluorescence of phthalocyanine thin films. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 19(315):169–174, 1998.
- [80] J. Kalinowski, W. Stampor, P. Di Marco, and F. Garnier. Photogeneration of charge in solid films of α -sexithiophene. *Chem. Phys.*, 237(1):233–243, 1998.
- [81] J. Kalinowski, W. Stampor, J. Meżyk, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, and P. Di Marco. Quenching effects in organic electrophosphorescence. *Phys. Rev. B*, 66:235321, 2002.
- [82] S. Baranovski. *Charge transport in disordered solids with application in electronics*. Wiley, 2006.
- [83] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen. Electroluminescence of doped organic thin films. *J. Appl. Phys.*, 65(9):3610–3616, 1989.
-

-
- [84] J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai. Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device. *Science*, 267(5202):1332–1334, 1995.
- [85] J. Kalinowski, P. Di Marco, N. Camaioni, V. Fattori, W. Stampor, and J. Duff. Injection-controlled and volume-controlled electroluminescence in organic light-emitting diodes. *Synth. Met.*, 76(1-3):77–83, 1996.
- [86] J. Kalinowski. Operation mechanisms of thin film organic electroluminescent diodes. *Int. J. Electronics*, 81(4):377–400, 1996.
- [87] X. M. Zhang, K. A. Higginson, and F. Papadimitrakopoulos. *Electrical, Optical and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials III vol. 413*. Materials Research Society, 1996.
- [88] I. Sokolik, A. D. Walser, R. Priestley, R. Dornsinville, and C. W. Tang. *Electrical, Optical and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials III vol. 413*. Materials Research Society, 1996.
- [89] M. Brinkmann, G. Gadret, M. Muccini, C. Taliani, N. Masciocchi, and A. Sironi. Correlation between molecular packing and optical properties in different crystalline polymorphs and amorphous thin films of mer-tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (III). *J. Am. Chem. Soc.*, 122(21):5147–5157, 2000.
- [90] W. Stampor, J. Kalinowski, P. Di Marco, and V. Fattori. Electric field effect on luminescence efficiency in 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq3) thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 70(15):1935–1937, 1997.
- [91] S. Barth, P. Muller, H. Riel, P. F. Seidler, W. Riess, H. Vestweber, and H. Bässler. Electron mobility in tris(8-hydroxyquinoline)aluminum thin films determined via transient electroluminescence from single- and multilayer organic light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.*, 89(7):3711–3719, 2001.
- [92] H. Mu, I. Reddy, J. Hunt, P. Severs, and S. Patil. Electron mobility characterization in OLEDs from ac small signal optical modulation. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43(19):195103(1)–195103(6), 2010.
- [93] K. C. Tang, P. W. Cheng, V. Chien, C. P. Cheng, P.-Y. Cheng, and I. C. Chen. Fluorescence lifetime of tris-(8-hydroquinoline)aluminum thin film and solution. *J. Chin. Chem. Soc.*, 47(4B):875–879, 2000.
- [94] C. Madigan and V. Bulovic. Modeling of exciton diffusion in amorphous organic thin films. *Phys. Rev. Lett.*, 96(4):046404–046408, 2006.
-

-
- [95] F. Li, J. Lin, J. Feng, G. Cheng, H. Liu, S. Liu, L. Zhang, X. Zhang, and S.T. Lee. Electrical and optical characteristics of red organic light-emitting diodes doped with two guest dyes. *Synthetic Metals*, 139(2):341–346, 2003.
- [96] H. Ogawa H. Inada N. Noma Y. Shirota Y. Kuwabara. Thermally stable multilayered organic electroluminescent devices using novel starburst molecules, 4,4',4''-tri(N-carbazolyl)triphenylamine (TCTA) and 4,4',4''-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine (m-MTDATA), as hole-transport materials. *Adv. Mater.*, 6(9):677–679, 1994.
- [97] Z. R. Hong, C. S. Lee, S. T. Lee, W. L. Li, and Y. Shirota. Bifunctional photovoltaic and electroluminescent devices using a starburst amine as an electron donor and hole-transporting material. *Appl. Phys. Lett.*, 81(15):2878–2880, 2002.
- [98] Y. Shirota. Photo- and electroactive amorphous molecular materials—molecular design, syntheses, reactions, properties, and applications. *J. Mater. Chem.*, 15(1):75–93, 2005.
- [99] M. I. Ranaasinghe, 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.
- [100] 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.
- [101] 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.
- [102] J. M. Lupton, I. D. W. Samuel, P. L. Burn, and S. Mukamel. Control of intrachromophore excitonic coherence in electroluminescent conjugated dendrimers. *J. Phys. Chem. B*, 106(31):7647–7653, 2002.
- [103] M. Knupfer, J. Fink, E. Zojer, G. Leising, and J. L. Bredas. Dynamic structure factor and excitons in TPD. *Phys. Rev. B*, 61(3):1662–1665, 2000.
- [104] 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.*, 12:168–172, 2002.
- [105] 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(1)–013706(7), 2006.
- [106] 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.
- [107] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *J. Appl. Phys.*, 90(10):5048–5051, 2001.
- [108] S. Watanabe, N. Ide, and J. Kido. High-efficiency green phosphorescent organic light-emitting devices with chemically doped layers. *Jap. J. Appl. Phys.*, 46(3A):1186, 2007.
- [109] W. Stampor, J. Meżyk, and J. Kalinowski. Electroabsorption study of metal-to-ligand charge transfer in an organic complex of iridium (III). *Chem. Phys.*, 300(1-3):189–195, 2004.
- [110] E. B. Namdas, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, S. C. Lo, and P. L. Burn. Photophysics of *fac*-tris(2-phenylpyridine) iridium (III) cored electroluminescent dendrimers in solution and films. *J. Phys. Chem. B*, 108(5):1570–1577, 2004.
- [111] P. J. Hay. Theoretical studies of the ground and excited electronic states in cyclometalated phenylpyridine Ir(III) complexes using density functional theory. *J. Phys. Chem. A*, 106(8):1634–1641, 2002.
- [112] J. Brey, P. Stössel, S. Schrader, A. Starukhin, W. J. Finkenzeller, and H. Yersin. Crystal structure of *fac* – *Ir(ppy)₃* and emission properties under ambient conditions and at high pressure. *Chem. Mater.*, 17(7):1745–1752, 2005.
- [113] W. Stampor and J. Meżyk. Electromodulation of photoluminescence in vacuum-evaporated films of *fac*-tris(2-phenylpyridine)iridium (III). *Chem. Phys.*, 337(1-3):151–160, 2007.
- [114] W. Holzer, A. Penzkofer, and T. Tsuboi. Absorption and emission spectroscopic characterization of *Ir(ppy)₃*. *Chem. Phys.*, 308(1-2):93–102, 2005.
-



-
- [115] A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, and M. E. Thompson. Synthesis and characterization of facial and meridional tris-cyclometalated iridium (III) complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(24):7377–7387, 2003.
- [116] T. Tsuboi. Electronic states of phosphorescent molecules $Ir(ppy)_3$ and $PtOEP$ used in organic light emitting diodes. *J. Lumin.*, 119-120:288–292, 2006.
- [117] M. G. Colombo, A. Hauser, and H. U. Gudel. Competition between ligand centered and charge transfer lowest excited states in bis cyclometalated Rh^{3+} and Ir^{3+} complexes. *Top. Curr. Chem.*, 171:143–171, 1994.
- [118] H. Yersin. Triplet emitters for OLED applications. Mechanisms of exciton trapping and control of emission properties. In *Top. Curr. Chem. vol. 241*, Transition Metal and Rare Earth Compounds, pages 1–26. Springer Berlin, 2004.
- [119] G. A. Crosby, K. W. Hipps, and W. H. Elfring. Appropriateness of assigning spin labels to excited states of inorganic complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 96(2):629–630, 1974.
- [120] K. Nozaki. Theoretical studies on photophysical properties and mechanism of phosphorescence in [*fac* – $Ir(2 - phenylpyridine)_3$]. *J. Chin. Chem. Soc.*, 53(1):101–112, 2006.
- [121] K. A. King, P. J. Spellane, and R. J. Watts. Excited-state properties of a triply ortho-metallated iridium (III) complex. *J. Am. Chem. Soc.*, 107(5):1431–1432, 1985.
- [122] G. A. Crosby and J. N. Demas. Quantum efficiencies of transition-metal complexes. I. d-d luminescence. *J. Am. Chem. Soc.*, 92(25):7262–7270, 1970.
- [123] K. C. Tang, K. L. Liu, and I.C. Chen. Rapid intersystem crossing in highly phosphorescent iridium complexes. *Chem. Phys. Lett.*, 386(4-6):437–441, 2004.
- [124] W. Stampor and J. Mężyk. Electromodulation of photoluminescence in vacuum-evaporated films of *fac*-tris(2-phenylpyridine)iridium (III). *Chem. Phys.*, 337(1):151–160, 2007.
-



-
- [125] G. A. Crosby and J. N. Demas. Can an organic phosphorescent dye act as a charge transporter? *Org. Electron.*, 11(5):872–875, 2010.
- [126] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, and M. E. Thompson. High-efficiency organic electrophosphorescent devices with tris(2-phenylpyridine)iridium doped into electron-transporting materials. *Appl. Phys. Lett.*, 77(6):904–906, 2000.
- [127] H. Tang, H. Liao, and L. Zhu. Influences of hole blocking bathocuproine layer on emission of organic light emitting devices. *Chem. Phys. Lett.*, 381(5-6):605–608, 2003.
- [128] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *J. Appl. Phys.*, 93(7):3693–3723, 2003.
- [129] H. Gao, C. Qin, H. Zhang, S. Wu, Z.-M. Su, and Y. Wang. Theoretical characterization of a typical hole/exciton-blocking material bathocuproine and its analogues. *J. Phys. Chem. A*, 112(38):9097–9103, 2008.
- [130] H. Li, J.L. Bredas, and C. Lennartz. First-principles theoretical investigation of the electronic couplings in single crystals of phenanthroline-based organic semiconductors. *J. Chem. Phys.*, 126(16):164704, 2007.
- [131] J. Wang, J. W. Ye, and Y. Wang. 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline. *Acta Cryst. Sect. E*, 63(4):o2007–o2008, 2007.
- [132] J. H. Seo, C. Y. Kim, S. J. Kang, K. H. Yoo, C. N. Whang, A. Moewes, and G. S. Chang. Electronic structure of NPB and BCP molecules probed by X-ray emission spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 126(6):64706, 2007.
- [133] W. Stampor, J. Kalinowski, and P. Di Marco. Electroabsorption study of vacuum-deposited films of thionaphthenindole. *Chem. Phys.*, 134(2-3):385–393, 1989.
- [134] W. Stampor and A. Tykocki-Piłat. Electroabsorption in vacuum-evaporated films of bathocuproine. *Photonics Lett. Poland*, 3(2):64–66, 2011.
- [135] M. Miśnik, K. Falkowski, W. Mróz, and W. Stampor. Electromodulation of photoluminescence in vacuum-evaporated films of bathocuproine. *Chem. Phys.*, 410(0):45–54, 2013.
-



-
- [136] C. J. Hensler and C. V. Banks. A study of the excited-state dimerization of 1,10-phenanthroline in aqueous solution. *Spectrochim. Acta A*, 29(3):453–462, 1973.
- [137] R. Hesse, W. Hofberger, and H. Bässler. Absorption spectra of disordered solid tetracene and pentacene. *Chem. Phys.*, 49(2):201–211, 1980.
- [138] T. Mori, S. Nishino, T. Nishikawa, and S. Ogawa. An effect of self-assembled monolayer on electroluminescence properties of organic light-emitting diodes. *Jap. J. Appl. Phys.*, 47(1S):455, 2008.
- [139] Y. Masumoto and T. Mori. Application of organic bathocuproine-based alloy film to organic light-emitting diodes. *Thin Solid Films*, 516(10):3350–3356, 2008.
- [140] G. Yu, X. Xu, Y. Liu, Z. Jiang, S. Yin, Z. Shuai, D. Zhu, X. Duan, and P. Lu. Efficient blue electroluminescent device using tetra(β -naphthyl)silane as a hole-blocking material. *Appl. Phys. Lett.*, 87(22):222115, 2005.
- [141] C. C. Lee, W. C. Su, J. C. Huang, C. F. Lin, and S. W. Liu. Degradation mechanism of organic photovoltaic devices with bathocuproine buffer layer. *J. Photonics for Energy*, 1:011108, 2011.
- [142] G. Yu, X. Xu, Y. Liu, Z. Jiang, S. Yin, Z. Shuai, D. Zhu, X. Duan, and P. Lu. Stable small-molecule organic solar cells with 1,3,5-tris(2-N-phenylbenzimidazolyl) benzene as an organic buffer. *Thin Solid Films*, 515(20):8050–8053, 2007.
- [143] 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(0):667–670, 2007.
- [144] S. Yang and M. Jiang. White light generation combining emissions from exciplex, excimer and electromer in TAPC-based organic light-emitting diodes. *Chem. Phys. Lett.*, 484(1–3):54–58, 2009.
- [145] S. Yuan, L. Zhu, G. Zhang, H. Liao, and H. Tang. Variations in electroluminescence spectra of organic light emitting diodes containing bathocuproine layer. *J. Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 24(2):264–268, 2009.
-

-
- [146] S. Yang, D. Liu, Y. Jiang, F. Teng, Z. Xu, Y. Hou, and X. Xu. Impact of electric fields on the emission from organic light-emitting diodes based on polyvinylcarbazole (PVK). *J. Lumin.*, 122-123(0):614–616, 2007.
- [147] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, and T. Tsutsui. High electron mobility in bathophenanthroline. *Appl. Phys. Lett.*, 76(2):197–199, 2000.
- [148] Z. Xie, T. Wong, L.-S. Hung, and S. Lee. Transient electroluminescence of organic quantum-well light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 80(8):1477–1479, 2002.
- [149] C. W. Tang and S. A. Van Slyke. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 51(12):913–915, 1987.
- [150] S. Miyata and H. S. Nalwa. *Organic electroluminescent materials and devices*. CRC Press, 1997.
- [151] J. Kido, C. Ohtaki, K. Hongawa, K. Okuyama, and K. Nagai. 1,2,4-triazole derivative as an electron transport layer in organic electroluminescent devices. *Jap. J. Appl. Phys.*, 32(7A):917, 1993.
- [152] J. Kalinowski, P. Di Marco, V. Fattori, L. Giulietti, and M. Cocchi. Voltage-induced evolution of emission spectra in organic light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.*, 83(8):4242–4248, 1998.
- [153] J. Kalinowski, G. Giro, M. Cocchi, V. Fattori, and P. Di Marco. Unusual disparity in electroluminescence and photoluminescence spectra of vacuum-evaporated films of 1,1-bis((di-4-tolylamino) phenyl) cyclohexane. *Appl. Phys. Lett.*, 76(17):2352–2354, 2000.
- [154] P. M. Borsenberger, L. Pautmeier, R. Richert, and H. H. Bässler. Hole transport in 1,1-bis(di-4-tolylaminophenyl)cyclohexane. *J. Chem. Phys.*, 94(12):8276–8281, 1991.
- [155] J. Kalinowski, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, and G. J. A. Williams. Mixing of excimer and exciplex emission: A new way to improve white light emitting organic electrophosphorescent diodes. *Adv. Mater.*, 19(22):4000–4005, 2007.
- [156] X. Yang and Z. Wang, S. Madakuni, J. Li, and G. E. Jabbour. Efficient blue- and white-emitting electrophosphorescent devices based on platinum(II) [1,3-difluoro-4,6-di(2-pyridinyl)benzene] chloride. *Adv. Mater.*, 20(12):2405–2409, 2008.
-

-
- [157] W. Mróz, C. Botta, U. Giovanella, E. Rossi, A. Colombo, C. Dragoinetti, D. Roberto, R. Ugo, A. Valore, and J. A. G. Williams. Cyclometallated platinum(II) complexes of 1,3-di(2-pyridyl)benzenes for solution-processable WOLEDs exploiting monomer and excimer phosphorescence. *J. Mater. Chem.*, 21(24):8653–8661, 2011.
- [158] B. D’Andrade and S. R. Forrest. Formation of triplet excimers and dimers in amorphous organic thin films and light emitting devices. *Chem. Phys.*, 286(2-3):321–335, 2003.
- [159] J. Kalinowski, M. Cocchi, L. Murphy, J.A.G. Williams, and V. Fattori. Bi-molecular emissive excited states in platinum (II) complexes for high-performance organic light-emitting diodes. *Chem. Phys.*, 378(1-3):47–57, 2010.
- [160] J. A. G. Williams, A. Beeby, E. S. Davies, J. A. Weinstein, and C. Wilson. An alternative route to highly luminescent platinum (II) complexes: Cyclometalation with NCN-coordinating dipyritylbenzene ligands. *Inorg. Chem.*, 42(26):8609–8611, 2003.
- [161] J. A. G. Williams, S. Develay, D. L. Rochester, and L. Murphy. Optimising the luminescence of platinum (II) complexes and their application in organic light emitting devices (OLEDs). *Coord. Chem. Rev.*, 252(23-24):2596–2611, 2008.
- [162] W. Sotoyama, T. Satoh, H. Sato, A. Matsuura, and N. Sawatari. Excited states of phosphorescent platinum (II) complexes containing NCN-coordinating tridentate ligands: Spectroscopic investigations and time-dependent density functional theory calculations. *J. Phys. Chem. A*, 109(43):9760–9766, 2005.
- [163] S. J. Farley, D. L. Rochester, A. L. Thompson, J. A. K. Howard, and J. A. G. Williams. Controlling emission energy, self-quenching, and excimer formation in highly luminescent NCN-coordinated platinum (II) complexes. *Inorg. Chem.*, 44(26):9690–9703, 2005.
- [164] A. F. Rausch, L. Murphy, J. A. G. Williams, and H. Yersin. Improving the performance of Pt(II) complexes for blue light emission by enhancing the molecular rigidity. *Inorg. Chem.*, 51(1):312–319, 2012.
- [165] L. R. Milgrom, R. N. Sheppard, A. M.Z. Slawin, and D. J. Williams. X-ray crystal structure of 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato-platinum (II) (PtOEP): Potential for correlation of meso-carbon bond-angle (Cm) with one-bond ^{13}C meso-1H-methine coupling constant in
-

-
- some diamagnetic metal complexes of OEP. *Polyhedron*, 7(1):57–61, 1988.
- [166] 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(0):667–670, 2007.
- [167] 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.