

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Domantas Peckus

**ULTRASPARTI EKSITONŲ IR KRŪVININKŲ
DINAMIKA NANOSTRUKTŪRIZUOTUOSE
MOLEKULIŲ SLUOKSNIUOSE**

Daktaro disertacijos santrauka

Fiziniai mokslai, fizika (02 P)

Vilnius, 2013

Disertacija rengta 2009 – 2013 metais Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Mokslinis vadovas:

prof. habil. dr. Vidmantas Gulbinas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Fizikos mokslo krypties taryboje:

Pirmininkas:

prof. habil. dr. Leonas Valkūnas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

Nariai:

prof. habil. dr. Jurgis Babonas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

prof. habil. dr. Rimantas Vaišnoras (Lietuvos edukologijos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

prof. dr. Saulius Grigalevičius (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

dr. Mikas Vengris (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

Oponentai:

prof. habil. dr. Sigitas Tamulevičius (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

dr. Karolis Kazlauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

Disertacija bus ginama viešame Fizikos mokslo krypties tarybos posėdyje 2013 m. gruodžio 18 d. 15 val. Fizinių ir technologijos mokslų centro Puslaidininkų fizikos instituto posėdžių salėje, Goštauto 11, LT-01108 Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2013 m. lapkričio 18 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, bei Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose.

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Domantas Peckus

**ULTRAFAST EXCITON AND CHARGE CARRIER
DYNAMICS IN NANOSTRUCTURED
MOLECULAR LAYERS**

Doctoral thesis

Physical sciences, physics (02 P)

Vilnius, 2013

Thesis was prepared at Institute of physics in 2009-2013.

Scientific supervisor:

prof. habil. dr. Vidmantas Gulbinas (Center of physical sciences and technology, physical sciences, physics – 02 P)

Defence council of physical sciences at Vilnius university:

Chairman:

prof. habil. dr. Leonas Valkūnas (Center of physical sciences and technology, physical sciences, physics – 02 P)

Members:

prof. habil. dr. Jurgis Babonas (Center of physical sciences and technology, physical sciences, physics – 02 P)

prof. habil. dr. Rimantas Vaišnoras (Lithuanian university of educational sciences, physical sciences, physics – 02 P)

prof. dr. Saulius Grigalevičius (Kaunas university of technology, physical sciences, chemistry – 03 P)

dr. Mikas Vengris (Vilnius university, physical sciences, physics – 02 P)

Opponents:

prof. habil. dr. Sigitas Tamulevičius (Kaunas university of technology, physical sciences, physics – 02 P)

dr. Karolis Kazlauskas (Vilnius university, physical sciences, physics – 02 P)

The official defense of dissertation will be held at 3 p. m. on December 18, 2013 at the Conference hall of Semiconductor Physics Institute (Center for Physical Sciences and Technology), A. Goštauto 11, LT-01108 Vilnius, Lithuania. The summary of doctoral dissertation was distributed on November 18, 2013.

Dissertation is available for review at the libraries of Vilnius University and Center for Physical Sciences and Technology.

Įvadas

Organinė elektronika šiuo metu yra viena labiausiai vystomų tyrimų sričių. Konjunguotieji polimerai ir mažosios molekulės yra intensyviai tiriami kaip organiniai puslaidininkiai ir absorberiai optoelektroniniams pritaikymams. Daugelyje sričių organiniai puslaidininkiai gali konkuruoti su neorganiniais ir netgi turėti pranašumų, tokių kaip, pavyzdžiui, paprasta ir pigi gamybos technologija, plastiška („minkšta“) elektronika organiniuose tranzistoriuose, šviestukuose [1] ir saulės šviesos elementuose [2]. Norint sukurti konkurencingesnius organinės optoelektronikos prietaisus, jų optoelektroninės savybės turi būti geriau ištirtos. Viena iš labiausiai dominančių organinių puslaidininkių fizikinių savybių yra eksitonų ir krūvininkų dinamika juose, ypač svarbūs yra ultraspartūs procesai, kurie dar nebuvo detalai ištirti ir suprasti. Organinių molekulių puslaidininkinių savybių svarbą rodo ir tai, kad už elektros laidumo tyrimus poliacetileno polimere 2000 metais A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid ir H. Shirakawa gavo chemijos Nobelio premiją [3].

Didelį pranašumą prieš neorganinius puslaidininkius turi organinių optoelektronikos prietaisų gamybos technologijos, kurios, įdiegus į masinę gamybą, gali būti gerokai pigesnės ir paprastesnės [4]. Liejimo iš tirpalo technologija ir netgi vakuuminio garinimo technologija yra pigesnės ir paprastesnės, nei epitaksinio auginimo.

Šiuo metu tiriami organiniai puslaidininkiai ir tobulinami jų pritaikymai: šviestukai, tranzistoriai, lazeriai ir saulės šviesos elementai. Šviestukai gali būti panaudoti patalpų apšvietimui, jų efektyvumas jau vežasi neorganinių šviestukų efektyvumą [1], organinių monitorių gamyboje, bei kitose srityse. Manoma, kad organinių monitorių technologija nukonkuruos LCD technologiją. Jau dabar daugelyje telefonų yra naudojami organiniai šviestukai. Organinius lazerius galima pagaminti labai mažų matmenų, kas leistų jiems lengvai rasti savo vietą rinkoje. Kita sritis kur yra naudojama organinė elektronika yra saulės šviesos elementai. Šiuo metu didžiausias gautas organinių saulės šviesos elementų efektyvumas yra 12% [5], tai yra nedaug palyginti su neorganiniais

saulės šviesos elementais. Kita svarbi problema yra saulės elementų senėjimas. Taigi pagrindinis organinių saulės elementų tyrimo tikslas yra pagerinti jų efektyvumą ir veikimo trukmę. Organiniuose saulės šviesos elementuose nuo šviesos sugerties iki krūvininkų ištraukimo vykta visa eilė procesų, kurių efektyvumą reiktų padidinti. Šie procesai yra šviesos sugertis, eksitonų difuzija, krūvininkų porų atsiskyrimas, krūvininkų surinkimas [6]. Siekiant pagerinti saulės šviesos elementų efektyvumą šiuos procesus reikia detaliau iširti. Vienas svarbiausių parametru apibūdinančių puslaidininkius ir jų panaudojimo galimybes yra krūvininkų judris, tai labai svarbus parametras organiniams tranzistoriams, šviestukams ir saulės šviesos elementams.

Šio **darbo tikslas** yra išsami ultrasparčios eksitonų ir krūvininkų dinamikos analizė grynuose organiniuose puslaidininkiuose ir jų mišiniuose su fulerenu. Procesai kuriais domėtasi, tai eksitonų difuzija, anihiliacija, krūvio pernašos eksitonų formavimasis, eksitonų ir krūvio pernašos eksitonų rekombinacija, krūvininkų porų ir laisvųjų krūvininkų generacija, geminalinė ir negeminalinė krūvininkų rekombinacija, krūvininkų ištraukimas iš organinio puslaidininkio. Tirta, kokią įtaką išvadintiems procesams turi bandinio paruošimo technologija, fulereno darinių koncentracija, įvairių nanokompozitų darinių struktūra.

Visus tyrimus galima suskirstyti į tris grupes pagal tirtas medžiagas, kiekvienai jų paskirtas atskiras disertacijos skyrius. Kiekvienos medžiagos tyrimui buvo iškelti kiek skirtingi tikslai. Tirtos medžiagos buvo poli-di-n-heksilsilano PDHS polimero plėvelės patalpintos įvairiose nanostruktūrose; poli-fluorene-co-benzotiadiazolio (F8BT), poli-spirobifluorene-benzotiadiazolio (PSF-BT) polimerų plėvelės, tirpalai ir mišiniai su 6,6-fenyl-C₆₁-butano rūgšties metilo esteriu(PCBM); „mažų“ molekulių merocianinų MD376 plėvelės, jų tirpalai ir mišiniai su fulereno dariniais.

PDHS polimero plėvelių patalpintų įvairiose nanostruktūrose tyrimo tikslai:

- Nustatyti įvairių nanostruktūrų, kuriose patalpintas polimeras įtaką jo fluorescencijos savybėms ir konformacijoms.
- Palyginti šias fluorescencijos savybes su gryną plėvelių.

F8BT, PSF-BT polimero plėvelių, tirpalų ir mišinių su PCBM tyrimo tikslai:

- Ištirti ir palyginti eksitonų-eksitonų anihiliaciją ir eksitonų difuzijos spartas F8BT ir PSF-BT polimeruose.
- Nustatyti PCBM priemaišų įtaką eksitonų ir krūvininkų dinamikai PSF-BT polimere.

Merocianino MD376 plėvelių, tirpalų ir mišinių su fulereno dariniais tyrimo tikslai:

- Detaliai išnagrinėti eksitonų ir krūvio pernašos eksitonų dinamiką MD376 plėvelėse ir mišiniuose su fulereno dariniais.
- Ištirti krūvininkų generacijos, rekombinacijos ir ištraukimo procesus MD376 mišiniuose su fulereno dariniais, nustatyti kokią įtaką šiems procesams turi fulereno koncentracija ir mišinių paruošimo metodas.

Naujumas ir svarba

Nonokompozitų plėvelės yra perspektyvus technologinis būdas polimero plėvelių su geresnėmis fluorescencijos savybėmis gamybai. Nustatyta neorganinės matricos morfologijos ir orientacijos įtaka įterpto polimero grandinių konformacijoms ir nanokompozitų fluorescencijos savybėms.

Detaliai ištirtas vidinės krūvio pernašos būsenų formavimasis PSF-BT plėvelėse, bei šių būsenų įtaka eksitonų judėjimui. Ištirta PCBM priemaišų įtaka krūvininkų generacijai ir judėjimui PSF-BT polimere. Pasiūlytas ilgai gyvuojančių krūvininkų porų formavimosi procesų modelis.

Išsamiai ištirta eksitonų ir krūvininkų dinamika merocianino molekulėse. Gauti rezultatai parodo, kaip formuojasi ir disocijuoja krūvio pernašos eksitonai ir krūvininkų poros, generuojasi laisvieji krūvininkai. Nustatyta plėvelių gamybos technologijos įtaka krūvininkų dinamikai.

Ginamieji teiginiai

1. PDHS polimerų įterpimas į nanostruktūrizuotas plėveles sukelia eksitonų lokalizaciją ir nespindulinės eksitonų relaksacijos kanalo nuslopinimą.
2. Ultrasparta vidinė krūvio pernaša PSF-BT molekulėse sukelia mažai judrių eksitonų formavimąsi ir netiesinės eksitonų-eksitonų anihiliacijos nuslopinimą.
3. PCBM priemaišos sukelia neįprastinį poveikį PSF-BT polimero fotolaidumui. Priešingai nei įprasta, jos mažina pradinį fotolaidumą. Tai susiję su dviem procesais: eksitonų gesinimu ir sugeneruotų elektronų gaudymu. Abu šie procesai mažina judrių krūvininkų kiekį.
4. Merocianinų saulės šviesos elementuose krūvininkų poros yra generuojamos dviem būdais: a) nepriklausomai nuo elektrinio lauko disocijuojant nerelaksavusiems eksitonams ir b) CT būsenų disociacija vykstančia visą jų gyvavimo trukmę. Didelis elektronų judris ir difuzijos koeficientas fulereno domenuose yra atsakingas už efektyvią krūvininkų porų generaciją merocianino/fulereno mišiniuose.

Autoriaus indėlis

Didžiąją dalį disertacijoje pateiktų eksperimentinių tyrimų atliko ir rezultatus analizavo autorius, vadovaujant prof. V. Gulbinui.

Polisilanų tyrimai buvo atlikti bendradarbiaujant su prof. Nina Osatpenko iš Fizikos instituto Ukrainoje Kijave. Polifluorenų ir merocianinų tyrimai buvo atlikti bendradarbiaujant su dr. Dirku Herteliu iš Kelno universiteto, Chemijos departamento Vokietijoje.

Autorius taip pat prisidėjo rašant mokslines publikacijas ir rengiant konferencijų tezes.

Aprobacija

Publikacijų sąrašas disertacijos tema:

1. N. I. Ostapenko, N. V. Kozlova, E. K. Frolova, Yu. V. Ostapenko, D. Peckus, V. Gulbinas, A. M. Eremenko, N. P. Smirnova, N. I. Surovtseva, S. Suto, and A. Watanabe, Spectral properties of organosilicon polymer/SiO₂ porous film nanocomposite films, *Journal of Applied Spectroscopy*, **78**, 75 (2011).
2. N. Ostapenko, P. Vodolazkyy, D. Peckus, V. Gulbinas, V. Moiseenko, N. Surovtseva, S. Suto, A. Watanabe, Spectroscopy of Nano-Sized Polysilanes Confined by Different Structures of Silica, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **536**, 41 (2011).
3. D. Peckus, A. Devižis, D. Hertel, K. Meerholz, V. Gulbinas, Exciton diffusion, annihilation and their role in the charge carrier generation in fluorene based copolymers, *Chem. Phys.*, **404**, 42 (2012).
4. D. Peckus, A. Devižis, D. Hertel, V. Gulbinas, Ultrafast excitonic processes in merocyanine solutions, films and its blends with fullerenes, *Proceeding of 4rd international conference radiation interaction with material and its use in technologies* (2012).
5. D. Peckus, A. Devižis, D. Hertel, V. Gulbinas, Excited state relaxation in vacuum deposited and solution processed films of merocyanine/fullerene blends, *Proc. NAP* **1**, 04NEA10-1 (2012).
6. D. Peckus, A. Devižis, R. Augulis, S. Graf, D. Hertel, K. Meerholz, V. Gulbinas, Charge transfer states in merocyanine neat films and its blends with [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 6039 (2013).
7. A. Devižis, D. Peckus, D. Hertel, K. Meerholz, V. Gulbinas, Charge carrier generation and transport in a polyfluorene copolymer with electron

donating side groups doped with PCBM, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 15871 (2013).

8. N. Ostapenko, Yu. Ostapenko, O. Kerita, D. Peckus, V. Gulbinas, A. Eremenko, N. Smirnova, N. Surovtseva, Luminescence features of nanocomposites of silicon-organic polymer/porous SiO₂ and TiO₂ films, *Synthetic metals*, submitted.
9. V. Gulbinas, A. Devižis, D. Peckus, D. Hertel, Ultrafast optical probing of carrier motion in conjugated polymers and blends for solar cells, *Proceedings of ICMAT 2013*, accepted.
10. D. Peckus, A. Devižis, R. Augulis, S. Graf, D. Hertel, K. Meerholz, V. Gulbinas, Charge carrier generation in merocyanine/fullerene blends investigated by the fluorescence quenching and ultrafast time resolved photocurrent, manuscript under preparation.

Disertacijos tema konferencijose pristatyti pranešimai:

1. D. Peckus, A. Devižis, V. Gulbinas „Exciton-exciton annihilation and charge carrier generation in fluorene based conjugated polymers“, *Developments in optics and communications 2010*, 23-25 April 2010, Ryga, Latvia.
2. N. Ostapenko, P. Vodolazky, D. Peckus, V. Gulbinas, V. Moiseenko, S. Suto, A. Watanabe, „Spectroscopy of nanosize polysilanes confined by different structures of silica“, *ICEPOM-8*, 17-22 May 2010 Ivano-Frankivsk region, Ukraine.
3. D. Peckus, A. Devižis, V. Gulbinas, D. Hertel „Charge carrier generation via exciton-exciton annihilation in fluorine based conjugated polymers“, *Advanced materials and technologies*, 27-31 August 2010, Palanga, Lithuania.
4. A. Devižis, D. Peckus, V. Gulbinas „Exciton dynamics and charge carrier generation in multifunctional fluorene-based conjugated polymers“, *Baltic polymer symposium*, 8-11 September 2010, Palanga, Lithuania.

5. N. Ostapenko, P. Vodolazkyy, D. Peckus, V. Gulbinas, V. Moiseenko, N. Surovtseva „Fluorescence properties of polysilanes confined in different silica nanostructures“ Baltic polymer symposium, 8-11 September 2010, Palanga, Lithuania.
6. D. Peckus, A. Devizis, V. Gulbinas, D. Hertel „Exciton-exciton annihilation and charge carrier generation in fluorene based conjugated polymers“, Optics and High Technology Material Science SPO 2010, 21-24 October, Kyiv, Ukraine.
7. D. Peckus; N. Ostapenko; P. Vodolazkyy.; V. Moiseenko.; S. Suto; A. Watanabe and V. Gulbinas, Fluorescence spectroscopy analysis of polysilanes confined in different SiO₂ and TiO₂ nanostructures, Developments in optics and communications 2011, 28-30 April 2011, Riga, Latvia.
8. D. Peckus, N. Ostapenko, P. Vodolazkyy, V. Moiseenko, S. Suto, A. Watanabe and V. Gulbinas, “Spectroscopic analysis of polysilanes confined in different SiO₂ and TiO₂ nanostructures”, ERPOS-12, 11-13 July 2011, Vilnius, Lithuania.
9. D. Peckus; A. Devizis; V. Gulbinas and D. Hertel, Exciton diffusion, annihilation and nonlinear charge carrier generation in polyfluorene based conjugated polymers, Advanced materials and technologies 2011, 27-31 August 2011, Palanga, Lithuania.
10. N. Ostapenko, Yu. Ostapenko, D. Peckus, V. Gulbinas, S. Suto, A. Watanabe, Specific optical properties of nanocomposite films based on polysilanes restricted by porous silica and titanium, XX international school-seminar of Galyna Puchkovska spectroscopy of molecules and crystals, 20-27 September 2011, Beregove, Crimea, Ukraine.
11. D. Peckus, A. Devizis, D. Hertel ir V. Gulbinas, Krūvininkų generacija, eksitonų difuzija ir anihiliacija iš polifluorenų sudarytuose organiniuose polimeruose, 39-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, spalio 6-8 d. 2011, Vilnius, Lietuva.

12. D. Peckus, A. Devižis, D. Hertel and V. Gulbinas, Ultrafast processes in excited merocyanine MD376 films, Developments in optics and communications 2012, 12-14 April 2012, Ryga, Latvia.
13. D. Peckus, A. Devižis, D. Hertel and V. Gulbinas, Ultrafast excitonic processes in merocyanine solutions, films and its blends with fullerenes, 4th International conference Radiation interaction with material and its use in technologies 2012, 14-17 May 2012 Kaunas, Lithuania.
14. D. Peckus, A. Devižis, D. Hertel and V. Gulbinas, Excited state dynamics in merocyanine films and their blends with fullerene derivatives, 5th International symposium on flexible organic Electronics, 2-5 July 2012, Thessaloniki, Greece.
15. A. Devižis, D. Peckus, D. Hertel and V. Gulbinas, Charge Carrier generation and transport in films of neat conjugated polymers and blends with fullerene derivatives, 5th International symposium on flexible organic Electronics, 2-5 July 2012, Thessaloniki, Greece.
16. D. Peckus, A. Devižis, D. Hertel and V. Gulbinas, Exciton dynamics in films of pure merocyanines and its blends with fullerenes, 14th International conference-school advanced materials and technologies, 27-31 August 2012, Palanga, Lithuania.
17. V. Gulbinas, A. Devižis, D. Peckus, V. Abramavičius, Ultrafast Carrier motion in organic blend-based solar cells, 2nd International conference nanomaterials: applications and properties-2012, 17-22 September 2012, Alushta, the Crimea, Ukraine.
18. D. Peckus, A. Devižis, D. Hertel and V. Gulbinas, Excited state relaxation in vacuum deposited and solution processed films of merocyanine/fullerene blends, 2nd International conference nanomaterials: applications and properties-2012, 17-22 September 2012, Alushta, the Crimea, Ukraine.
19. D. Peckus, A. Devižis, D. Hertel, and V. Gulbinas, Ultrafast exciton and charge carrier dynamics in pure merocyanine films and its blends with

fullerene, 6th international meeting on molecular electronics, 3-7 December 2012, Grenoble, France.

20. D. Peckus, A. Devižis, D. Hetel and V. Gulbinas, Charge carrier generation in merocyanine blends with fullerene derivatives, Developments in optics and communications 2012, 10-12 April 2013, Riga, Latvia.
21. D. Peckus, A. Devižis, D. Hetel and V. Gulbinas, Exciton and charge carrier dynamics in merocyanine films and its blends with fullerene, Electronic processes in organic materials 9-th international conference, 20-24 May, Lviv, Ukraine.
22. D. Peckus, A. Devižis, D. Hetel ir V. Gulbinas, Ultraspartai laisvųjų krūvininkų generacija merocianino mišiniuose su fullereno dariniais, 40-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, birželio 10-13 d. 2013, Vilnius, Lietuva.
23. V. Gulbinas, D. Peckus, A. Devižis, D. Hertel and K. Meerholtz, Charge carrier generation and transport in merocyanine: fullerene blends for solar cells, 7th international conference on materials for advanced technologies, 30 June – 5 July, Suntec Singapore.

Kitos studentų konferencijos:

1. D. Peckus, A. Devižis, V. Gulbinas, D. Hertel „Eksitonų-eksitonų anihiliacija ir krūvininkų dinamika fluoreno organiniuose polimeruose“, FizTeCh 2010, 18-19 lapkričio, Vilnius, Lietuva.
2. D. Peckus, N. Ostapenko, P. Vodolazky, V. Moiseenko, S. Suto, A. Watanabe ir V. Gulbinas Polisilanų įterptų į skirtingas SiO₂ ir TiO₂ nanostruktūras fluorescencinė spektroskopija, I -oji Jaunųjų mokslininkų konferencija Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai 2011, 8 vasario, Vilnius, Lietuva.
3. D. Peckus, A. Devižis, D. Hertel, K. Meerholz ir V. Gulbinas, Eksitonų dinamika merocianino molekulėse, bei jų mišiniuose su fullerenu, FizTeCh 2011, 24-25 lapkričio, Vilnius, Lietuva.

4. D. Peckus, A. Devižis, D. Hertel, K. Meerholz ir V. Gulbinas, Eksitonų dinamika merocianino molekulėse, bei jų mišiniuose su fullerenu, II -oji Jaunųjų mokslininkų konferencija Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai 2012, 14 vasario Vilnius, Lietuva.
5. D. Peckus, A. Devižis, D. Hertel ir V. Gulbinas, Ultrasparti krūvininkų dinamika merocianino mišiniuose su fullerenu, FizTeCh 2012, 25-26 rugsėjo, Vilnius, Lietuva.

Straipsniai neįtraukti į disertaciją:

1. A. Devižis, A. Serbenta, D. Peckus, A. Thiessen, R. Alle, K. Meerholz, D. Hertel, and V. Gulbinas, Electric field assisted charge carrier photogeneration in poly(spirobifluorene-co-benzothiadiazole), J. Chem. Phys., 133, 164904 (2010).

Disertacijos santrauka

Disertaciją sudaro įvadas, penki skyriai, išvados ir literatūros sąrašas.

1 Skyrius. Organinės medžiagos ir jų optoelektroniniai pritaikymai.

Šiame skyriuje aprašomos π ir σ konjugacijų tipai ir jas atitinkančių molekulių savybės molekulės. Aptariami šių molekulių pagrindu sukurti prietaisai tokie kaip antai organiniai šviestukai, tranzistoriai, lazeriai ir saulės šviesos elementai.

2 Skyrius. Eksperimentiniai metodai ir įranga.

Skyriuje aprašomi organinių ir silicio-organinių molekulių tyrimams naudoti metodai. Atlikti nuostovios sugerties ir fluorescencijos, fluorescencijos gesimo kinetikų matavimai. Plačiau aptarti laikiniai skirtuminės sugerties,

integraliniai fotosrovės matavimai. Fotosrovės matavimui buvo naudoti du metodai: lėkio trukmės (TOF) ir elektrinio lauko sąlygota antros harmonikos generacija (TREFISH).

Matavimams naudotos medžiagos: poli-di-n-heksilsilanas (PDHS), poli-fluoren-ko-benzotiazolis, (F8BT), poli-spirofluoren-ko-benzotiazolis (PSF-BT), merocianinas (MD376).

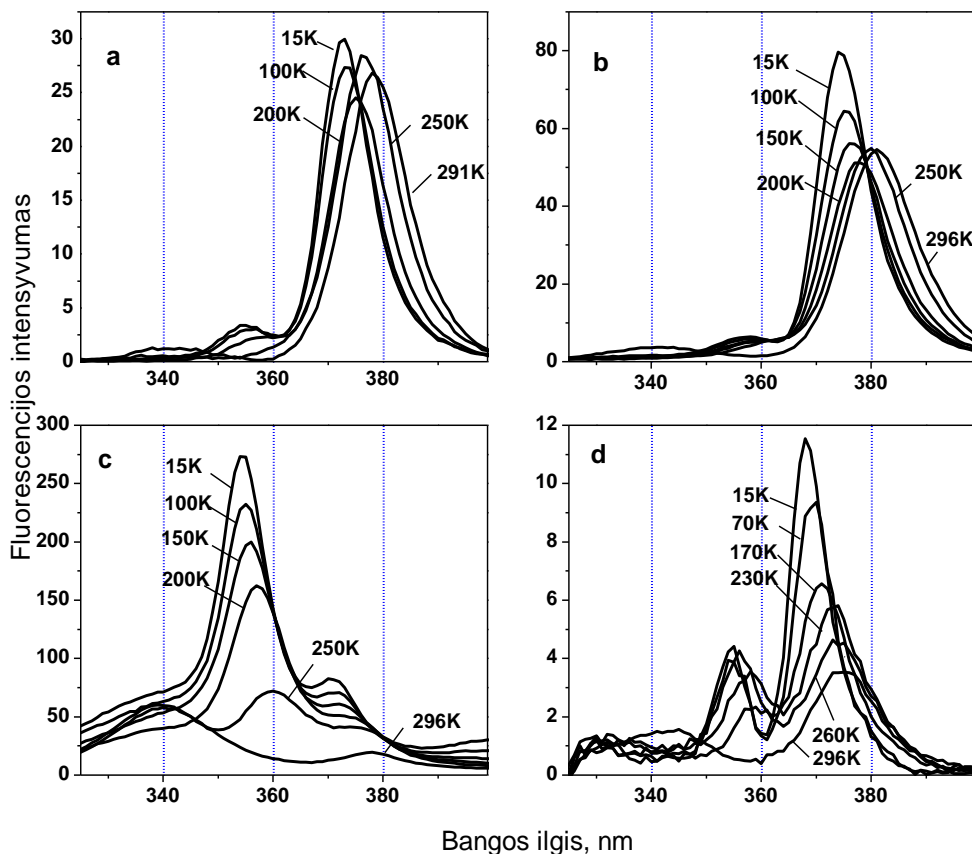
3 Skyrius. Polisilanų patalpintų įvairiose silicio nanostruktūrose spektroskopija.

σ -konjunguotieji nanostruktūrizuoti fluorescuojantys polimerai gali būti plačiai pritaikyti fotonikoje: šviestukuose, fluorescencijos sensoriuose, biožymekliuose [7–9]. Galimi pritaikymai skatina naujų nanostruktūrų kūrimą ir optinių bei elektrinių sąvybų tyrimą. Vienas iš perspektyviausių būdų sukurti polimerų nanostruktūras – įterpti tinkamą polimerą į tvarkias mezoporinio silicio nanodyžių poras. Tyrimais nustatyta, kad galima keisti nanodyžių polisilanų savybes įterpiant juos į įvairias mezoporinio silicio matricas [10, 11]. Buvo nustatyta, kad polimero įterpimas į nanostruktūras jį stabilizuoja [10, 11]. Žinoma, kad polimero įterpimas į nanostruktūras įtakoja jo konformacijas, naujų struktūrų formavimąsi ir fluorescencijos savybes. Naujų struktūrų susidarymas gali būti kontroliuojamas keičiant nanoporų diametrą, sandarą, o tai atitinkamai sukelia polimero fluorescencijos ir sugerties spektrų bei fluorescencijos gyvavimo trukmių ir jų priklausomybės nuo temperatūros pokyčius. Tikimasi, kad nanokompozitai gali prisidėti prie didelio efektyvumo optoelektronikos prietaisų sukūrimo, todėl jiems šiuo metu yra skiriamas didelis dėmesys.

Trečiajame skyriuje aprašomi keturių skirtingų nanokompozitų spektroskopiniai tyrimai. Tirti nanokompozitai sudaryti iš termochrominio polimero PDHS, kurio grandinės patalpintos į SiO_2 ir TiO_2 nanoporas, tarp fotoninio kristalo sferų, bei nanodyžių SiO_2 gelyje. Tyrimams naudoti nuostovios fluorescencijos ir sugerties, bei fluorescencijos kinetikų matavimas.

Termochrominis PDHS polimeras įvairiuose nanokompozituose buvo tirtas temperatūrų intervale nuo 15 iki 300 K.

1 paveikslėlyje pavaizduota PDHS patalpintų įvairiuose nanokompozituose fluorescencijos spektrų priklausomybė nuo temperatūros (15 – 300 K). PDHS fluorescencijos spektras susideda iš trijų komponentų: netvarkios gauche, tvarkios trans ir agregatų. Patys ryškiausi spektro pokyčiai stebimi temperatūrų diapazone nuo 200 iki 290 K. Temperatūrai kylant tvarki trans-konformacija yra pakeičiama netvarkia gauche-konformacija. Tuo tarpu agregatų fluorescencijos spektro priklausomybė nuo temperatūros yra skirtinga kiekvienam bandiniui.



1 pav. PDHS fluorescencijos spektro priklausomybė nuo temperatūros. PDHS patalpintas įvairiuose nanostruktūrose: nanoporinėse TiO₂ (a) ir SiO₂ (b) plėvelėse, fotoniniame kristale (c), ir SiO₂ gelyje.

Trans-konformacijos ir agregatų fluorescencijos juostos slenkasi į raudonąją bangų sritį bandinį kaitinant (15 – 265 K). Spektrų temperatūriniai

pokyčiai yra atsistatantys iki 290 K, bandinys gali būti atšaldytas ir pakaitintas keletą kartų ir spektrai nuo temperatūros beveik nepasikeis. Ties 265 K temperatūra įvyksta termochrominis trans-gauche konformacijų perėjimas nanokompozituose, tai yra 42 K didesnė temperatūra, nei analogiškas virsmas stebimas PDHS tirpaluose. Fotoniniame kristale ir SiO₂ gelyje esantis PDHS turi netvarkią gauche konformaciją atitinkančią fluorescenciją, kuri mažėja didinant temperatūrą, tačiau staigiai padidėja po trans-gauche transformacijos temperatūros. Porinėse SiO₂ ir TiO₂ plėvelėse gauche-konformacijos juosta atsiranda tik virš trans-gauche virsmo. Gauche konformacijos egzistavimas, net ir mažose temperatūrose rodo, kad polimero grandinės turi mažai laisvės orientuotis.

Fotoniniame kristale ir SiO₂ gelyje agregatų fluorescencija mažėja didinant temperatūrą. Tuo tarpu porinėse SiO₂ ir TiO₂ plėvelėse agregatų fluorescencijos priklausomybė nuo temperatūros sudėtingesnė. Iki trans-gauche konformacijų perėjimo temperatūros agregatų fluorescencijos intensyvumas mažėja didinant temperatūrą, kai aukštesnėje temperatūroje jis pradeda didėti ir didėja iki 310 K temperatūros, kai agregatai termiškai suyra. Manoma, kad šis fluorescencijos intensyvumo padidėjimas atsiranda dėl to, kad dalis PDHS polimerų turinčių trans konformaciją užuot perėję į gauche konformaciją formuoja agregatus. Agregatų formavimasis rodo, kad PDHS polimero grandinės gali laisviau orientuotis porinėse SiO₂ ir TiO₂ plėvelėse, negu fotoniniame kristale ir SiO₂ gelyje.

Kartu su fluorescencijos spektrais, buvo išmatuotos ir fluorescencijos gesimo kinetikos. Kinetikos buvo matuotos 30 – 296 K temperatūrų intervale. Kinetikos buvo matuotos ties fluorescencijos juostų maksimumais, kurie atitinka gauche ir trans konformacijas bei agregatus. Šios juostos maždaug atitinka 340, 355, 370 nm bangos ilgius. Bangos ilgiai šiek tiek varijuoja priklausomai nuo kompozito ir temperatūros. Kinetikos buvo aproksimuojamos dviem eksponentėmis. Dekonvoliucijos procedūra leido nustatyti trumpesnius gesimo laikus, nei žadinimo impulso trukmė. Viena iš relaksacijos komponentių buvo subnanosekundinė, kita – kelių nanosekundžių trukmės. 1

lentelėje pateiktos subnanosekundinio relasacijos komponento fluorescencijos gyvavimo trukmės ir amplitudės.

1 lentelė. Greičiausiai relaksuojančio fluorescencijos gesimo komponento gyvavimo trukmės ir amplitudės.

		Konformacijos					
		Gauche		Trans		Agregatai	
PDHS kompozitai	T, K	τ , ps	A	τ , ps	A	τ , ps	A
PDHS SiO ₂ gelyje	30	-	-	170	94	380	98
	296	200	80	-	-	280	98
PDHS Fotoniniame kristale	30	-	-	160	98	300	93
	296	120	97	-	-	420	95
PDHS SiO ₂ nanoporose	30	-	-	150	98	470	100
	291	120	94	-	-	550	100
PDHS TiO ₂ nanoporose	30	-	-	120	98	330	100
	291	120	97	-	-	390	100

Buvo pastebėta, kad nanoporose patalpintų PDHS agregatų fluorescencijos gyvavimo trukmės nuo temperatūros praktiškai nekinta (30-300 K) (1 lentelė), tai rodo stiprų nespindulinio gesimo kanalo susilpninimą.

Apibendrinant galima teigti, kad įvairios sandaros nanostruktūros į kurias buvo patalpintas PDHS polimeras įtakoja polimero grandinių fluorescencijos savybes. Tirtų nanokompozitų fluorescencijos gesimo trukmės beveik nepriklauso nuo temperatūros. Tai rodo, kad parinkus tinkamas nanostuktūras galima ženkliai sumažinti nespindulinės relasacijos kanalą, be to žinoma, kad PDHS nanokompozituose žymiai stabilesnis. Tai ateityje leidžia tikėtis pagaminti pakankamai stabilias, turinčias aukštą fluorescencijos našumą nanokompozitines plėveles. .

4 Skyrius. Eksitonų ir krūvininkų dinamika fluoreno pagrindu sudarytose grynose polimerų plėvelėse ir jų mišiniuose su PCBM

Organiniai konjuguotieji polimerai gali būti plačiai pritaikyti (įvadas). Tokiems pritaikymams kaip lazeriai, optiniai perjungėjai reikalingas didelis lazerio šviesos intensyvumas, tam kad ženkliai pakeistų medžiagų optinius parametrus [12, 13]. Didelis žadinimo intensyvumas sukelia netiesinius procesus. Eksitonų-eksitonų anihiliacija vienas iš dažniausių netiesinių procesų vykstančių organinėse konjuguotosiose molekulėse apšvietus sąlyginai didelio intensyvumo spinduliuote. Anihiliacija sukelia nespindulinę eksitonų relaksaciją, vietinį medžiagos kaitimą ir krūvininkų generaciją. Visi šie procesai gali turėti ženklios įtakos prietaisų veikimui. Kita vertus, eksitonų-eksitonų anihiliacija gali suteikti daug vertingos informacijos apie tiriamose medžiagose vykstančius procesus. Eksitonų anihiliacijos sparta priklauso nuo daugelio medžiagos parametrų: sugerties ir fluorescencijos spektrų, medžiagos morfologijos, netvarkos, temperatūros ir pan. Vienas iš įdomesnių procesų, kurį galima iširti pasinaudant eksitonų-eksitonų anihiliacija, tai eksitonų difuzija [6, 14].

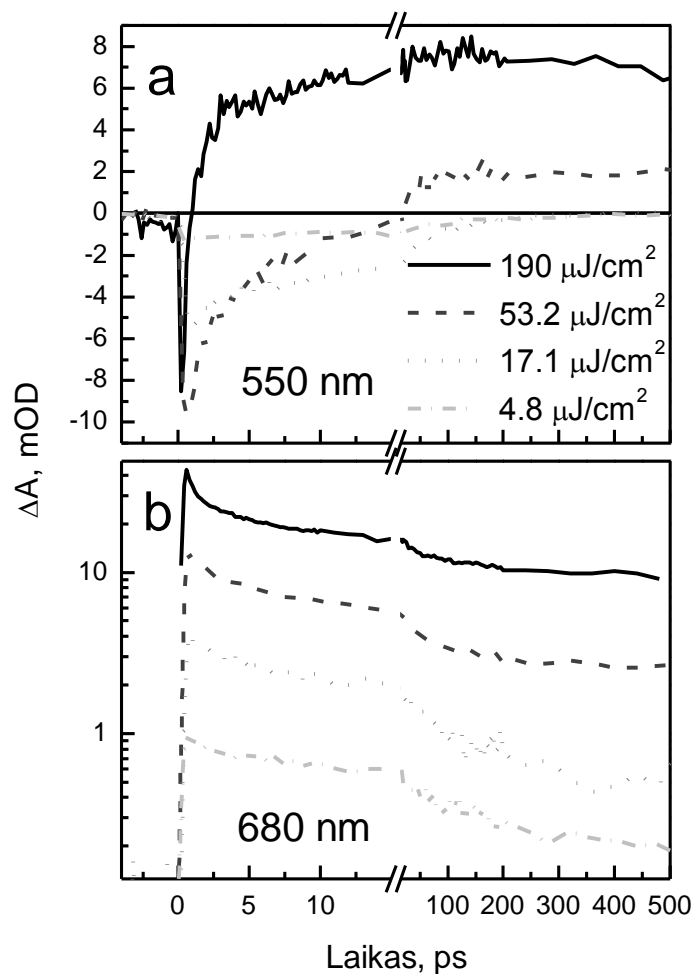
Eksitonų-eksitonų anihiliacija (eksitonų difuzija) ir jos įtaka krūvininkų generacijai buvo tirta ir palyginta grynose F8BT ir PSF-BT polimerų plėvelėse. Iš fluoreno sudaryti konjuguotieji polimerai pastaruoju metu sulaukia didelio susidomėjimo dėl jų optoelektroninių pritaikymų. Abu tirti polimerai turi bendras pagrindines fluoreno ir benzotiadiazolio grupes, tačiau skiriasi jų šoninės grupės. PSF-BT turi papildomą šoninę fluoreno jungtį, kuri yra prisijungusi prie kito fluoreno 9,9 vietoje spirojungtimi. Spirokonjuguota fluoreno šoninė grupė yra stamenai orientuota polimero pagrindui, ji apsaugo polimerą nuo kristalizavimosi ir agregatinių būsenų. Ši grupė gerokai pakeičia polimero optines ir elektrines savybes, polimeras įgyja elektronų donorinių savybių.

Šiame darbe taip pat tirta krūvininkų generacija ir recombiniacija donoro-akceptoriaus savybių turinčiame ko-polimere PSF-BT įvairiomis

koncentracijomis sumaišytame su PCBM. Dėl skylių lokalizavimosi šoninėse grupėse, PSF-BT turi mažą skylių laidumą, tuo tarpu elektronų, lokalizuotų ant pagrindinės grupės, laidumas žymiai didesnis. PCBM įmaišymas į PSF-BT plėvelės yra naudojamas kaip modelis pademonstruoti krūvininkų generacijos ir judėjimo procesus sukeltus intramolekulinių ir intermolekulinių krūvio pernašos būsenų.

Šiame skyriuje tirta eksitonų difuzija, anihiliacija ir jų įtaka krūvininkų generacijai grynose F8BT ir PSF-BT plėvelėse. Tirta optinė krūvininkų generacija ir jų judėjimas PSF-BT ir elektronų akceptorius PCBM mišiniuose pasinaudojant laikinės fluorescencijos, laikinės skirtuminės sugerties bei integraliniu lėkio trukmės metodu ir jo optiniu analogu paremtu elektrinio lauko indukuota antros harmonikos generacija.

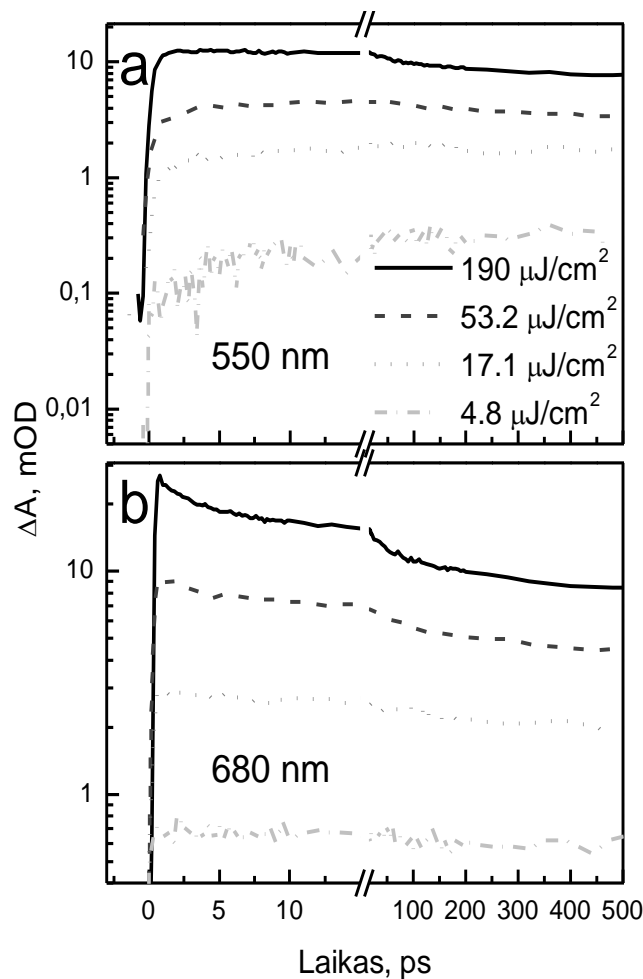
Eksitonų anihiliacijos vyksmus F8BT plėvelėse iliustruoja 2 pav., kuriame parodytos skirtuminės sugerties kinetikos išmatuotos ties 550 ir 680 nm žadinant skirtingais intensyvumais ties 400 nm. Skirtuminės sugerties kinetiką ties 680 nm galima priskirti prie sugeneruotų eksitonų sugerties. Greitoji komponentė yra menka esant mažiems žadinimo intensyvumams tačiau smarkiai padidėja ties dideliais. Šią greitą skirtuminės sugerties gesimo komponentę galima priskirti prie eksitonų-eksitonų anihiliacijos. Eksitonų tankis yra $1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ir $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ didžiausiems ir mažiausiems žadinimo intensyvumams atitinkamai. Šie intensyvumai atitinka 3,7 ir 14 nm vidutinius atstumus tarp eksitonų. Maždaug pusė eksitonų anihilioja per 5 ps, esant didžiausiam fluorescencijos žadinimo intensyvumui. Pradinė skirtuminės sugerties signalo vertė yra proporcinga žadinimo intensyvumui, tai reiškia, kad žadinimo metu nevyksta jokie papildomi anihiliacijos procesai. Vykstantys anihiliacijos procesai yra lėtesni už eksperimento laikinę skyrą.



2 pav. F8BT plėvelių skirtuminės sugerties kinetikos ties 550 ir 680 nm išmatuotos esant įvairiems žadinimo intensyvumams.

Sugerties kinetika ties 550 nm atitinka stimuliuotą emisiją ir poliaronų sugertį. Esant mažesniems žadinimo intensyvumams stebimas tik stimuliuotos emisijos signalas. Esant didesniai intensyvumui stimuliuotos emisijos signalas staigiai gęsta ir atsiranda ilgai gyvuojantis indukuotos sugerties signalas, kuris atitinka poliaronų sugertį. Poliaronai, kitaip krūvininkai, atsiranda dėl eksitonų-eksitonų anihiliacijos.

3 paveikslėlyje pavaizduota skirtuminės sugerties dinamika PSF-BT plėvelėse ties 550 ir 680 nm bangos ilgiais. Išmatuota skirtuminės sugerties kinetikų priklausomybė nuo intensyvumo.

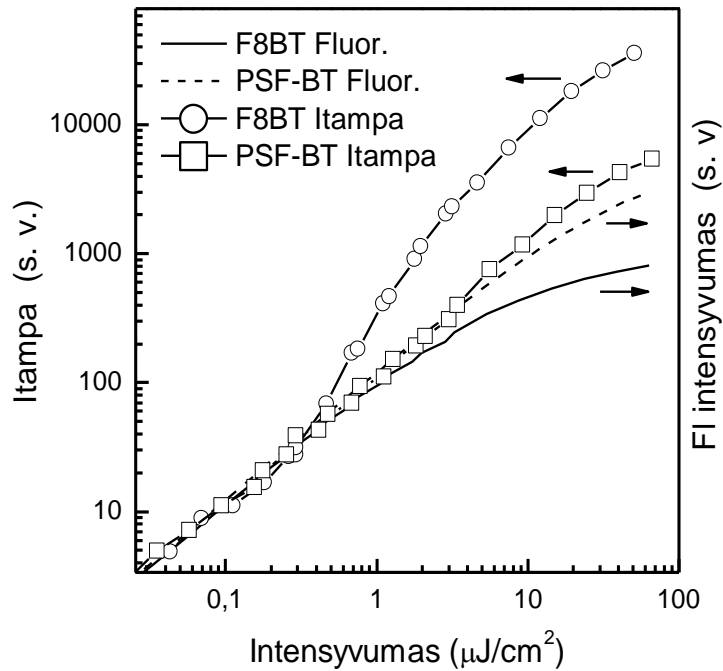


3 pav. PSF-BT plėvelių skirtuminės sugerties kinetikos ties 550 ir 680 nm išmatuotos esant įvairiems žadinimo intensyvumams.

Skirtingai nei F8BT plėvelės, PSF-BT neturi stimuliuotos emisijos signalo. Abu bandiniai turi indukuotos sugerties signalą ties 680 nm, tačiau kinetikos yra gana skirtingos. PSF-BT plėvelės reikia žadinti gerokai didesniu intensyvumu, kad galima būtų stebėti eksitonų-eksitonų anihiliaciją. PSF-BT plėvelės nerodo stimuliuotos emisijos, net esant mažiausiam žadinimo intensyvumui. Indukuota sugertis ties 550 nm yra susieta su vidinių krūvio pernašos būsenų formavimusi.

Eksitonų-eksitonų anihiliacija PSF-BT plėvelėse skirtingai, nei F8BT atveju, nesukuria laisvųjų krūvininkų, bet tvirtai sukabintas elektrono ir skylės poras, vidinės krūvio pernašos eksitonus. Tam, kad nustatyti anihiliacijos įtaką laisvųjų krūvininkų generacijai, buvo matuota atviros grandinės fotoįtampos ir

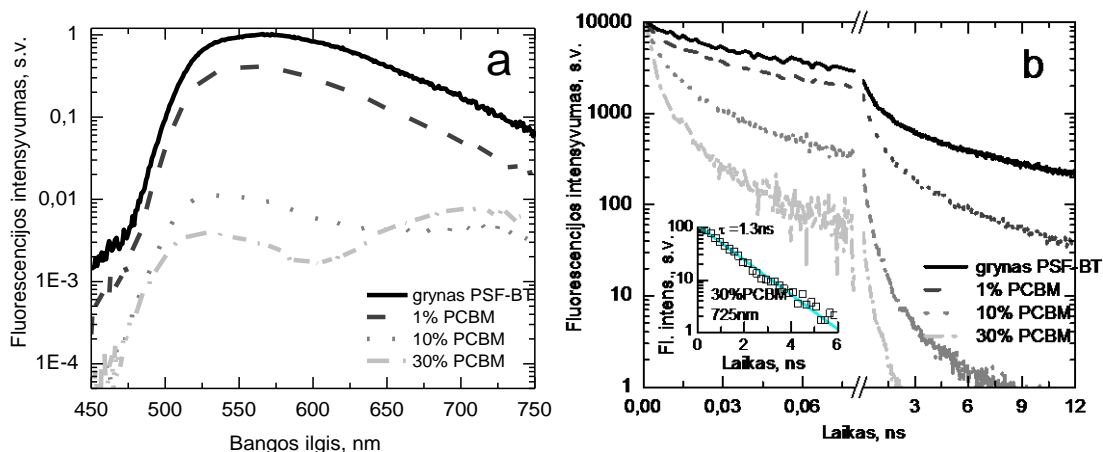
nuostoviosios fluorescencijos intensyvumo priklausomybė nuo žadinimo intensyvumo (4 pav.).



4 pav. Fotoluminescencijos ir fotosrovės priklausomybės nuo žadinimo intensyvumo F8BT ir PSF-BT plėvelėse.

Didinant intensyvumą fluorescencijos sotinimas PSF-BT plėvelėse atsiranda esant 10 kartų didesniai intensyvumui nei F8BT plėvelėse. Taip pat eksitonų-eksitonų anihiliacijos efektyvumas PSF-BT plėvelėse yra gerokai mažesnis. Fotoįtampa PSF-BT plėvelėse didėja tiesiškai nuo žadinimo intensyvumo, eksitonų-eksitonų anihiliacija jai turi mažai įtakos. Tai rodo, kad eksitonų-eksitonų anihiliacija tik pagreitina vidinių krūvio pernašos eksitonų formavimąsi, bet nesukuria laisvųjų krūvininkų.

PSF-BT plėvelių fluorescencijos spektrai ir kinetikos pasikeičia įterpus PCBM (5 pav.)



5 pav. a) PSF-BT plėvelių fluorescencijos spektras esant 0%, 1%, 10%, 30% PCBM koncentracijoms. b) Fluorescencijos gesimo kinetikos ties 560 nm 0%, 1%, 10%, 30% PCBM koncentracijoms. Pradinė dalis prieš nukirtimą gauta streak-kamera. Rezultatai nanosekundžių skalėje gauti mažesnės laikinės rezoliucijos Edinburgh Instruments spectrometer F900. Įterptinis paveikslukas vaizduoja fluorescencijos gesimo kinetiką ties 725 nm esant 30 % PCBM koncentracijai, taip pat stebimas vieneksponentinis gesimas, kurio laiko konstanta 1,3 ns.

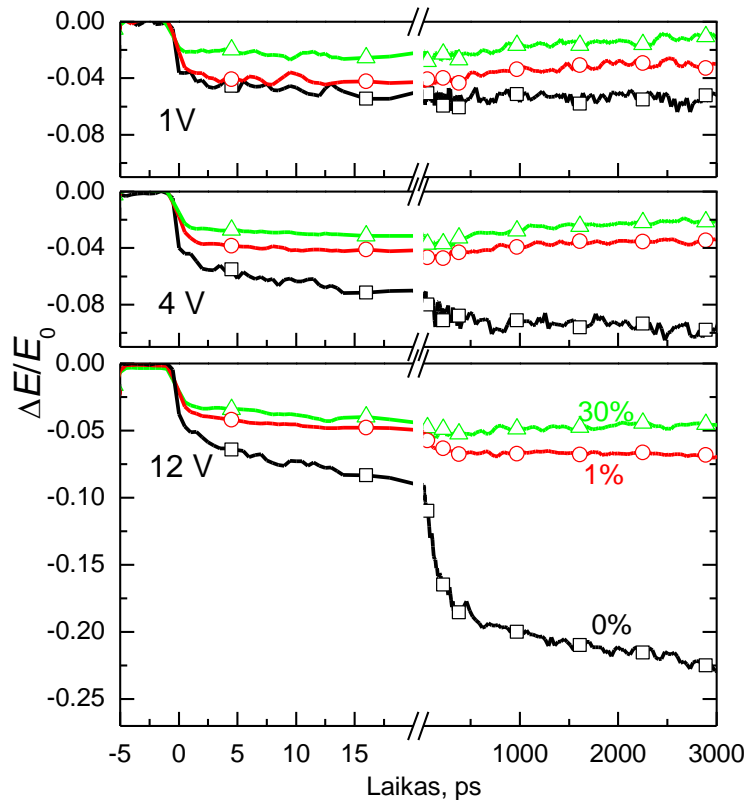
Fluorescencijos juosta slenkasi į mėlynųjų bangų sritį didinant PCBM koncentraciją, bei atsiranda nauja fluorescencijos juosta ties 725 nm. Net maža 1 % PCBM koncentracija ryškiai sumažina fluorescencijos intensyvumą palyginti su grynomis plėvelėmis. Nepaisant to, didžioji dalis eksitonų gęsta pagal tą patį mechanizmą kaip grynose plėvelėse. 10% ir 30% mišiniuose atitinkamai lieka tik 1 % ir 0,4 % grynų plėvelių fluorescencijos.

Fluorescencijos juosta ties 725 nm priskiriama prie krūvio pernašos eksitonų fluorescencijos. Eksitonai susidaro tarp donorinių ir akceptorinių savybių turinčių PSF-BT ir PCBM molekulių.

Fluorescencijos gesimo kinetikos 5b paveikslėlyje rodo, kad didinant PCBM koncentracija bandinyje fluorescencijos gesimo sparta didėja. Esant 30 % PCBM koncentracijai gesimo sparta yra apribota matavimo įrangos laikine skyra

Elektrinio lauko gesimas PSF-BT/PCBM bandinyje buvo išmatuotas pasinaudojant ultrasparčiu optiniu TREFISH metodu. Matuotos buvo gynos

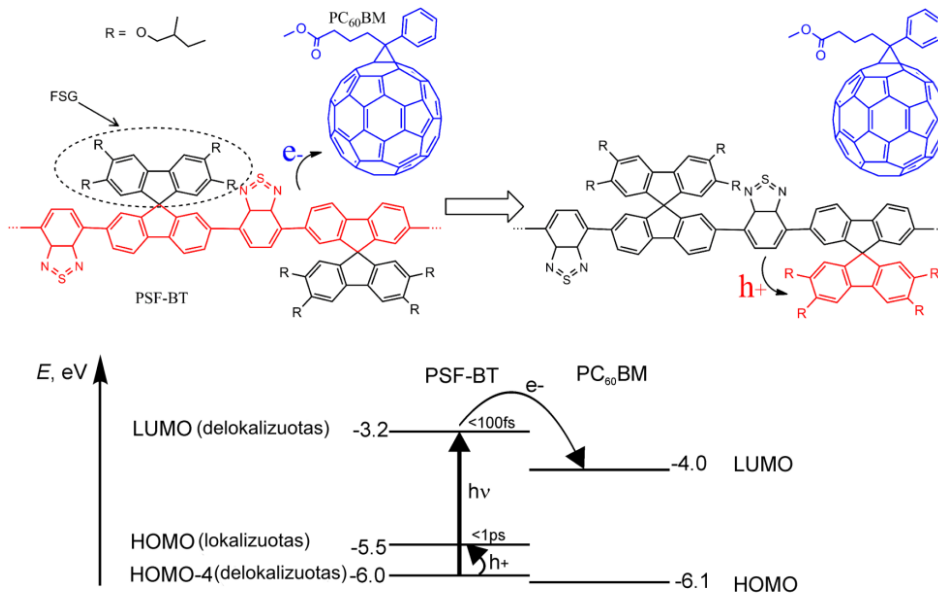
PCBM plėvelės ir 1 %, 30 % mišiniuose su fullerenu. Santykinio elektrinio lauko gesimo kinetikos ir vidutiniai krūvininkų slinkties atstumai pavaizduoti 6 pav.



6 pav. Santykinis elektrinio lauko gesimas po grynos PSF-BT plėvelės ir 1 %, 30 % PCBM mišinių sužadavimo esant skirtingoms užtvarinėms įtampoms ant bandinio.

Pradinis santykinis elektrinio lauko kritimas per pirmąsias ps yra greičiausias grynose PSF-BT plėvelėse ir lėtėja didinat PCBM koncentraciją (9 pav.). Pradinis elektrinio lauko kritimas yra susietas su slinkties srove, kuri atsiranda dėl eksitonų poliarizacijos elektriniame lauke. Jos indėlis priklauso nuo bandinio sugerties ir elektrinio lauko stiprio, tačiau $\Delta E/E_0$ praktiškai nepriklauso nuo elektrinio lauko. Ilgesnių laikų diapazone kinetikos ryškiai priklauso nuo elektrinio lauko stiprio. Elektrinio lauko kinetikų grynuose PSF-BT plėvelėse skirtumai su mišinių išryškėja vėlesniuose laikuose (ns eilės). Grynose plėvelėse elektrinis laukas gęsta visą laiką, o mišiniuose įsisotina ir netgi pradeda atsistatyti.

7 paveikslėlyje yra pateikiama ilgai gyvuojančios krūvio pernašos būsenos formavimosi schema.



7 pav. Ilgai gyvuojančių krūvio pernašos būsenų formavimosi PSF-BT/PCBM mišiniuose schema. Elektronų pernaša iš sužadinto polimero į PCBM sukuria CT būseną su skylė esančia ant polimero grandinės segmento ir elektronu ant PCBM. Vėliau sekanti skylės pernaša į spirojungtimi prisijungusį fluoreną sumažina polimero grandinės segmento pagrindinės būsenos energiją. Energetiniai PSF-BT ir PCBM lygmenys yra pavaizduoti žemiau.

Eksitonų-eksitonų anihiliacija sukelia krūvininkų generaciją F8BT polimero plėvelėse tuo tarpu PSF-BT polimero plėvelėse vidinės krūvio pernašos eksitonų formavimąsi. Krūvininkų generacijos ir judėjimo tyrimai grynose PSF-BT plėvelėse ir mišiniuose su fullerenu parodė, kad PCBM priemaišos paspartina krūvininkų generaciją, tačiau krūvininkų ištraukimo greitis sumažėja. Remiantis gautais duomenimis sukurtas krūvio pernašos būsenų formavimosi PSF-BT/PCBM mišiniuose modelis.

5 Skyrius. Eksitonų ir krūvininkų dinamika grynose merocianino molekulėse ir jų mišiniuose su fullerenu

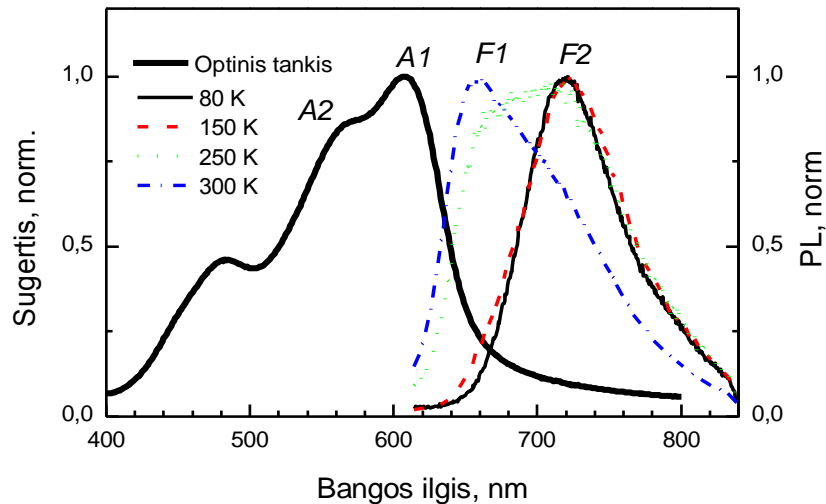
Pastaruoju metu polimerų mišiniai buvo plačiai tiriama, todėl krūvininkų generacija ir judėjimas yra palyginti neblogai išnagrinėti [2]. Tuo tarpu, krūvininkų generacijos ir dinamikos savybės mažose molekulėse yra menčiau ištirtos ir suprastos. Manoma, kad organiniai saulės šviesos elementai paremti iš mažų molekulių sudarytu aktyviuoju sluoksniu gali turėti perspektyvų, nes gali būti sukurti efektyvesni saulės šviesos elementai, nei iš polimerų. Tikimasi, kad technologiniai patobulinimai gali gerokai padidinti organinių saulės elementų efektyvumą [15, 16].

Viena iš galimai perspektyvių mažos molekulinės masės molekulių šeimų yra merocianinai [17]. Jų mišiniai su fullereno dariniais gali būti panaudoti saulės šviesos elementų aktyviosios terpės gamyboje. Merocianino molekulės gali būti termiškai užgarintos vakume arba sukiminio dengimo metodu gautos iš tirpalo. Šiame skyriuje aprašomi sužadintos būsenos relaksacijos procesų tyrimų rezultatai grynose merocianino MD376 plėvelėse ir jo mišiniuose su PCBM, bei krūvininkų generacija ir jų judrio dinamika mišiniuose su fullereno dariniais. Tyrimams naudoti laikinės skirtuminės sugerties ir fluorescencijos metodai, bei integralinis lėkio trukmės metodas ir jo didesnės laikinės skyros optiniu analogu - elektrinio lauko indukuota antros harmonikos generacija (TREFISH). Optiniams tyrimams naudotos liejimo iš tirpalo būdu gautos grynos MD376 plėvelės, jų mišiniai su PCBM, tirpalai poliniuose ir nepoliniuose tirpikliuose. Elektrooptiniams tyrimams naudotos vakuuminio garinimo ir liejimo iš tirpalo būdu gauti MD376 ir fullereno darinių mišiniai. Pirmą kartą išsamiai palyginta šių abiejų gamybos technologijų įtaka saulės elementų efektyvumui.

Išmatavus MD376 fluorescencijos ir sugerties spektrus nustatyta, kad tirpiklio poliškumas menkai įtakoja sugerties spektrą, tuo tarpu poliniame tirpiklyje fluorescencija slenkasi į ilgesniųjų bangų sritį. Dinaminiuose

skirtuminės sugerties spektruose nėra stebima indukuota sugertis, o tik pagrindinės būsenos praskaidrėjimas.

Eksitonų dinamika grynoje MD376 plėvelėse gerokai sudėtingesnė negu tirpiklyje. MD376 fluorescencijos spektrai yra pavaizduoti 8 paveikslėlyje.

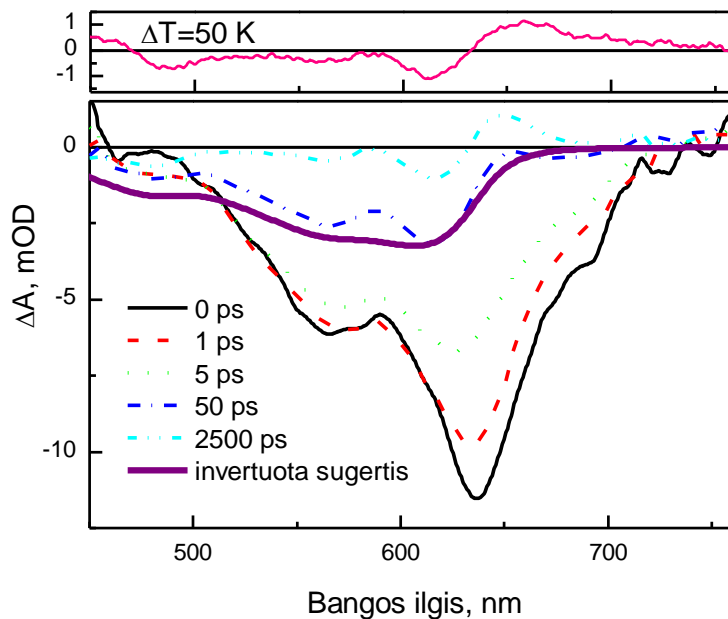


8 pav. Sugerties spektras ir fluorescencijos spektrai išmatuoti esant įvairioms temperatūroms MD376 plėvelių.

Grynų MD376 plėvelių pagrindinės juostos sugertis yra pasidalinusi į dvi panašaus intensyvumo dalis A1 ir A2. Fluorescencijos spektras susideda iš dviejų juostų F1 ir F2. Šių juostų intensyvumas labai priklauso nuo gamybos sąlygų, senėjimo ir labiausiai nuo temperatūros. F1 yra merocianino fluorescencija, tuo tarpu ilgabangė fluorescencija F2 yra priskiriama tarpmolekuliniams krūvio pernašos eksitonams.

Santykinę dviejų fluorescencijos juostų intensyvumų priklausomybę nuo temperatūros apytiksliai galima aprašyti dviejų lygmenų Boltzmano pasiskirtymu. Eksitonai relaksuoja į žemesnės energijos sužadintą būseną, bet dėl terminio sužadavimo grįžta į didesnės energijos sužadintą būseną.

9 paveikslėlyje pavaizduotas grynos MD376 plėvelės skirtuminės sugerties spektras esant įvairiems vėlinimo laikams. Plėvelė buvo paruošta iš chlorbenzeno tirpalo, bandinys žadintas $60 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ intensyvumo impulsais.



9 pav. Grynos MD376 plėvelės laikinės skirtuminės sugerties spektras ties įvairiais vėlinimo laikais. Ištininė violetinė linija vaizduoja invertuotą sugerties spektrą. Viršuje esantis spektras vaizduoja sugerties pokyčius bandinį atkaitinus 50 K.

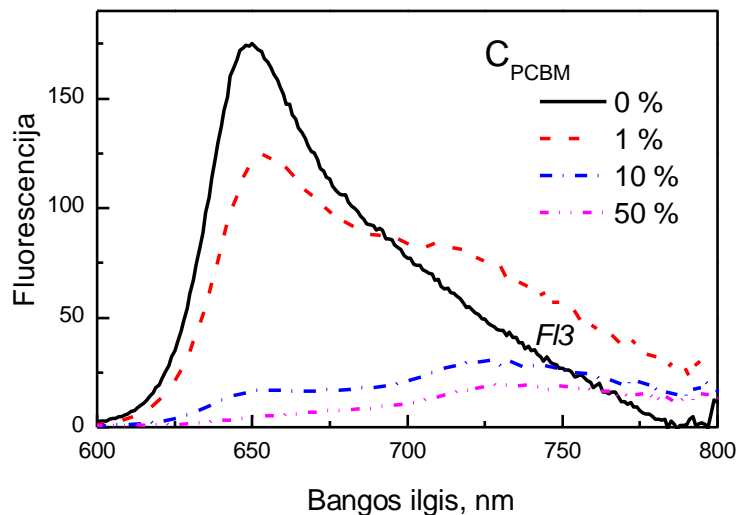
Ties nuliniu vėlinimo laiku skirtuminės sugerties spektras rodo sugerties praskaidrėjimą nuo 500 iki 650 nm. Neigiamas signalas nuo 650 nm rodo stimuliuotą emisiją, nes šiame spektriniame regione nėra nuostoviosios sugerties.

Skirtuminės sugerties dinamika grynose MD376 plėvelėse yra gerokai sudėtingesnė, nei MD376 tirpaluose. Neigiamo signalo intensyvumas ties > 630 nm nugesta per 50 ps, tuo tarpu trupesniųjų bangų srityje (~ 570 nm) atitinkančioje pagrindinės būsenos praskaidrėjimą, signalas gęsta daug lėčiau ir per 5 ps būna praktiškai nepakitęs.

Skirtuminės sugerties gesimo kinetika 640 nm yra gerokai spartesnė, nei kitose spektro srityse. Manoma, kad ji susijusi su F1 fluorescencijos juosta, kuri turi panašias fluorescencijos gesimo kinetikas. Skirtuminės sugerties gesimo kinetikos tampa identiškos po 50 ps, kai baigiasi eksitonų relaksacija į tarp molekulinės krūvio pernašos eksitonų būsenas CT_{M-M} . Stimuliuotai emisijai nugesus, skirtuminės sugerties spektras tampa beveik identiškas sugerties spektrui. Iš to galima spręsti, kad dauguma molekulių liko

sužadintoje būsenoje, tik nustojo generuoti stimuluotos emisijos signalą, tai rodo kad molekulės liko sužadintos, tik perėjo į kitą būseną (CT_{M-M}), kuri negeneruoja stimuluotos emisijos signalo arba jis yra gerokai mažesnio intensyvumo.

MD376 ir PCBM mišiniuose vyksta dar sudėtingesni reiškiniai, nei anksčiau aptarti. Net nedidelė PCBM koncentracija MD376/PCBM sukelia stiprų MD376 fluorescencijos gesinimą ir naujos mažos energijos fluorescencijos juostos F3 atsiradimą, kurios maksimumas yra ties 740 nm. 10 pav. F3 juosta lėčiau gęsta ir yra šiek tiek labiau pasislinkusi į raudonųjų bangų sritį, nei F2 (8 pav.). F2 atitiko tarpmolekulinės krūvio pernašos eksitonų fluorescenciją (CT_{M-M}), tuo tarpu F3 galima priskirti prie krūvio pernašos eksitonų tarp MD376 molekulės ir PCBM (CT_{M-F}).

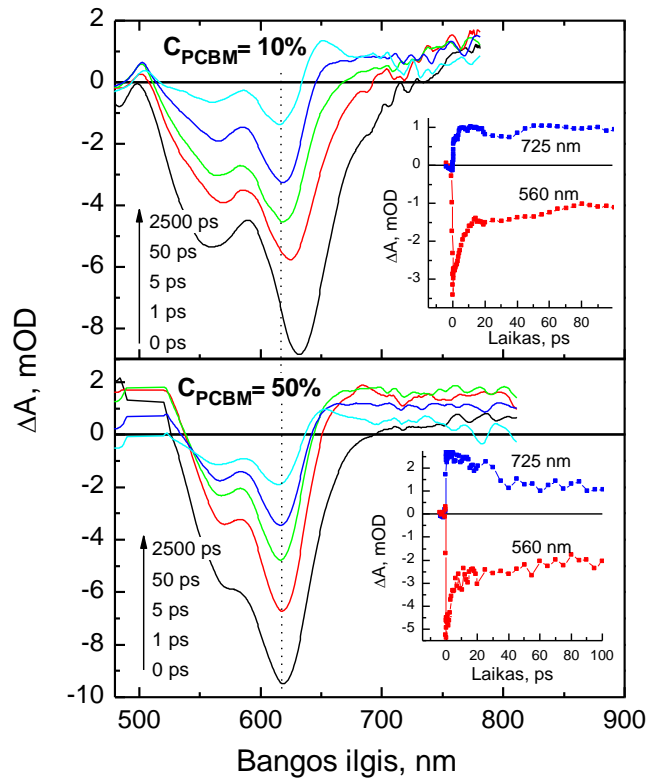


10 pav. MD376/PCBM fluorescencijos spektras su skirtingomis PCBM koncentracijomis.

11 paveikslėlyje pavaizduotos MD376 skirtuminės sugerties kinetikos su skirtingomis 10 % ir 50 % PCBM koncentracijomis. Mišiniai buvo gauti liejimo iš tirpalo būdu.

Pradinis 10 % PCBM plėvelės skirtuminis spektras yra praktiškai identiškas tam, kuris buvo gautas grynomis MD376 plėvelėms. Šis panašumas nėra netikėtas, nes PCBM silpnai sugeria šviesą ties žadinimo bangos ilgiu

(500 nm). Skirtuminės sugerties spektrų evoliucija yra panaši į grynų plėvelių evoliuciją tik akivaizdžiai spartesnė, skirtumas tik tas, kad nauja indukuotos sugerties juosta atsiranda 650-750 nm spektriniame diapazone. Šią juostą galima priskirti CT_{M-F} būsenoms stebėtoms fluorescencijos spektre. Iš stimuliuotos emisijos gesimo trukmės galima spręsti apie CT_{M-F} formavimosi spartą.

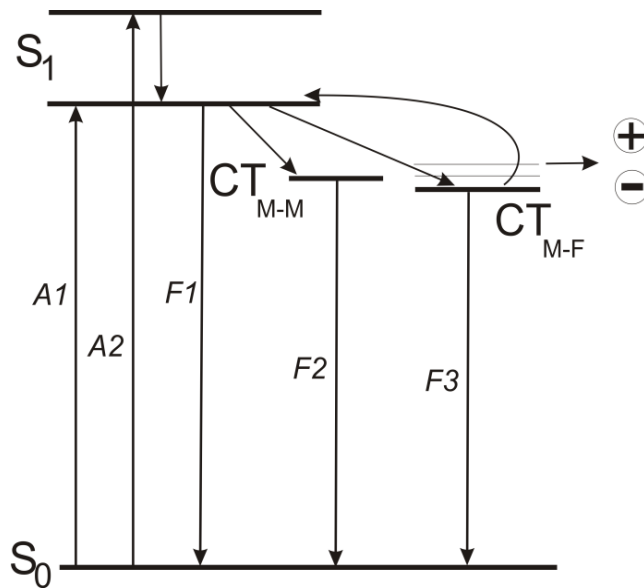


11 pav. MD376/PCBM mišinio, kur PCBM koncentracijos 10 % ir 50 %, skirtuminės sugerties spektrai ties skirtingais vėlinimo laikais. Įterptiniai paveikslėliukai rodo skirtuminės sugerties kinetikas ties 560 ir 725 nm, tai atitinka sugerties praskaidrėjimą ir CT_{M-F} sugertį.

Skirtuminės sugerties spektrai, net ties nuliniu vėlinimo laiku nerodo stimuliuotos emisijos signalo. Nėra neigiamo signalo fluorescencijos diapazone. Šie duomenys rodo, kad MD376 sužadintų būsenų gesinimas ir CT_{M-F} būsenų arba laisvųjų krūvininkų formavimasis yra toks spartus, kad viršija matavimo įrangos laikinę skyrą kuri yra apie 130 fs. Panašūs duomenys gauti ir konjuguoto-polimero/PCBM plėvelėse. Pagrindinės būsenos praskaidrėjimo gesimas yra panašus abiem MD376 mišiniams su PCBM. Tuo

tarpu indukuotos sugerties ilgųjų bangos ilgių diapazone (650-750 nm) šiek tiek skiriasi. Plėvelėse su 50 % PCBM kinetikos dvigubai intensyvesnės, tačiau sparčiau relaksuoja ir po dešimčių pikosekundžių intensyvumai suvienodėja. Šis CT_{M-F} būsenos gesinimas greičiausiai atsiranda dėl krūvio pernašos eksitono skilimo į laisvuosius krūvininkus.

Išanalizavus gautus duomenis buvo pasiūlytas eksitonų dinamikos MD376:PCBM mišiniuose modelis (12 pav.).



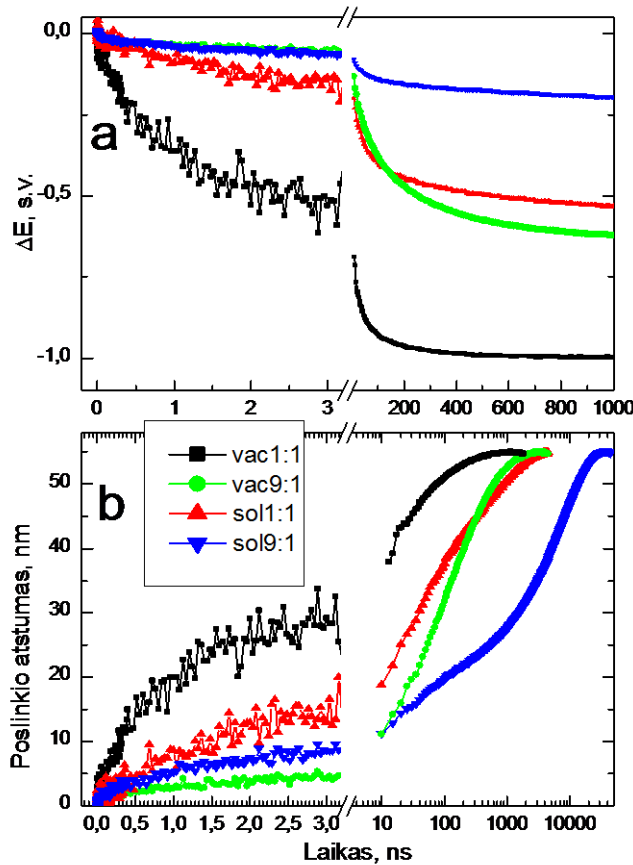
12 pav. Sužadintų būsenų rekasacijos schema MD376 mišiniuose su PCBM. Optiškai sukurti sužadینimai iš sužadintos būsenos S_1 relaksuoja į CT_{M-M} arba CT_{M-F} būsenas per kelias ps, bet dėl terminio sužadینimo vyksta S_1 būsenos atgalinis žadinimas per visą CT_{M-F} būsenos gyvavimo laiką. Laisvųjų krūvininkų generacija iš nerelaksavusių CT_{M-F} būsenų esant didelėms PCBM koncentracijoms sukelia CT_{M-F} būsenų mažėjimą.

Pagrindinis nustatytas faktas buvo tas, kad mišiniuose CT_{M-F} būseną energetiškai yra žemiau CT_{M-M} būsenos, kuri ryškiai stebima grynose plėvelėse. Sunku nustatyti kaip yra mišiniuose su PCBM, tačiau galima teigti, kad CT_{M-F} būsenos formavimasis dominuoja bent jau bandiniuose su didele PCBM koncentracija. Taip yra dėl didesnio CT_{M-F} būsenų tankio. Greičiausiai CT_{M-M}

nevidina svarbaus vaidmens laisvųjų krūvininkų generacijoje organiniuose saulės šviesos elementuose.

Elektrooptiniuose matavimuose buvo naudoti liejimo iš tirpalo (sol) ir vakuuminio garinimo būdu (vac) gauti MD376 ir fulereno darinių mišiniai, kur fulereno darinių koncentracijos 10 % ir 50 % (sol 9:1, sol 1:1, vac 9:1, vac 1:1). Sol bandiniuose MD376 buvo maišomas su PCBM, o vac bandiniuose su fulerenu C₆₀.

Tyrimų metu buvo apjungti du metodai: ultraspartus TREFISH ir įprastesnis laikinis fotosrovės matavimas, siekiama gauti duomenis apie krūvininkų judėjimą nuo jų generacijos iki ištraukimo iš bandinio (13 pav.).



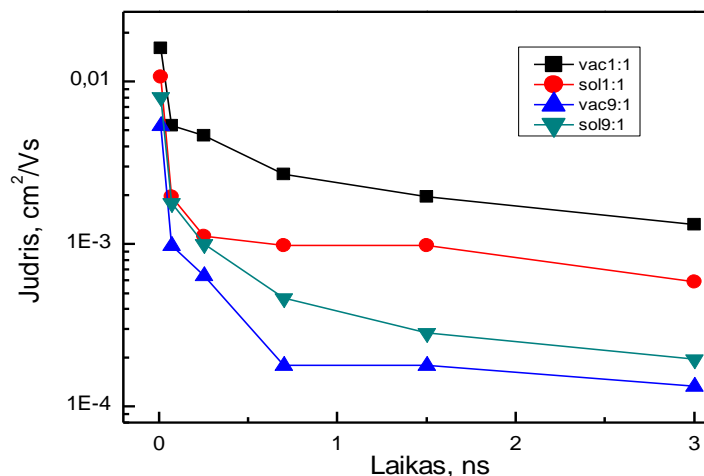
13 pav. a) Elektrinio lauko kinetikos esant 2 V užtvarinei įtampai tirtuose bandiniuose. Paskaičiuota iš TREFISH duomenų ir įtampos kinetikų išmatuotų osciloskopu. b) Krūvininkų slinkties kinetikos esant 2 V užtvariniai įtampai. Iki trūkio skalė tiesinė, toliau logaritminė.

Vac 1:1 elektrinio lauko gesimo kinetikos rodo, kad spartusis elektrinio lauko gesimas trunka 3 ns. Maždaug pusė elektrinio lauko intensyvumo nugęsta per šį laikotarpį, likęs elektrinio lauko gesimas gerokai lėtesnis, trunkantis dešimtis ir šimtus ns. Elektrinio lauko gesimo kinetikos vac 9:1 plėvelėje gerokai skiriasi nuo vac 1:1. Kinetikos rodo tik nežymų elektrinio lauko gesimą išmatuotą TREFISH metodu, kai pagrindinis elektrinio lauko gesinimas trunka dešimtis ir šimtus ns ir pilnai įsisotina ties 10 μ s. Elektrinio lauko kritimas vac 9:1 bandinyje yra 30 % mažesnis nei vac 1:1 plėvelėje. Elektrinio lauko kinetikos sol 1:1 apytiksliai panašios į vac 1:1 kinetikas, tačiau elektrinio lauko kritimas per 3 ns yra keletą kartų mažesnis, o antroji elektrinio lauko kritimo fazė trunka daug ilgiau. Bendras elektrinio lauko kritimas yra 40 % mažesnis. Pradinė elektrinio lauko gesimo kinetika yra panaši sol 9:1 ir vac 9:1 bandiniams, nors visas elektrinio lauko gesimas yra gerokai mažesnis.

Skirtingas elektrinio lauko kritimo dinamikas galima būtų paaiškinti skirtingais elektronų ir skylių judriais ir jų ištraukimu iš bandinio. Elektronų judriai turėtų labai priklausyti nuo fullereno darinių koncentracijos. Manoma, kad elektronų judris turėtų būti mažas bandiniuose su maža (10%) fullereno koncentracija, tai yra, mažesne arba artima perkoliacijos slenksčiui, kuris yra apie 18% sferinėms dalelėms. Elektronų judris PCBM milteliuose ir plėvelėse yra iki 0,1 $\text{cm}^2/\text{V}\times\text{s}$. Kadangi yra stebimas greitas elektrinio lauko kinetikų gesimas kai fullereno darinių koncentracija didelė ir mažas kai maža greitą elektrinio lauko gesimą galima priskirti elektronų judėjimui. Lėtesnes elektrinio lauko gesimo kinetikas sol 1:1, galima paaiškinti mažesniu elektriniu judriu PCBM palyginti su fulerenu. Elektronai gali turėti mažesnę judrį PCBM, nes šis turi šoninę grupę, kuri gali pabloginti pakavimąsi. Skirtinga bandinių morfologija irgi gali turėti įtakos skirtingam judriui.

13b paveikslėlyje pavaizduotas vidutinis atstumas tarp sugeneruotų geminalinių elektronų ir skylių. Žinant bandinio storį 13b grafikai buvo paskaičiuoti iš 13a grafikų. Laikant, kad už greitąją elektrinio lauko kinetiką išmatuotą TREFISH metodu atsakingi yra beveik vien tik elektronai, galima

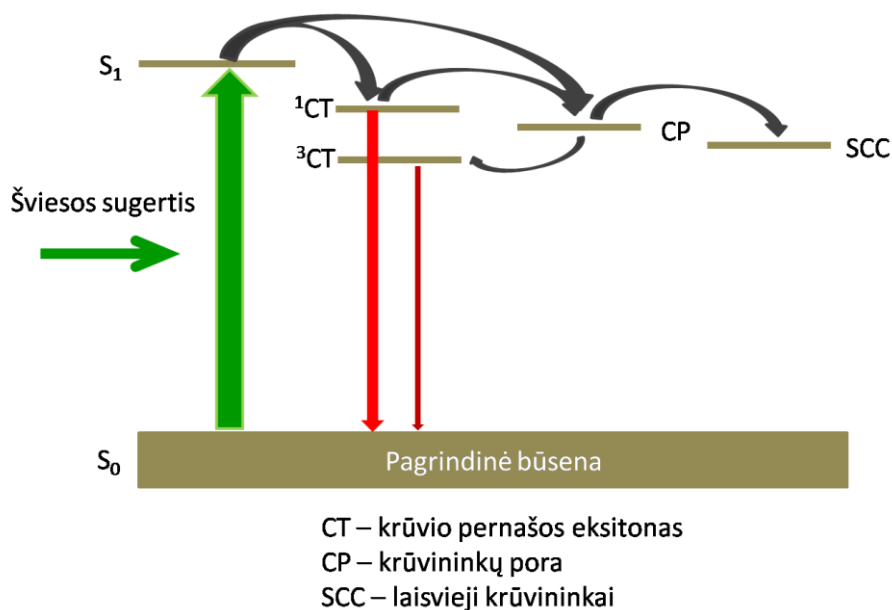
paskaičiuoti elektronų judrį. Elektronų judrio dinamka yra paskaičiuojama iš 9b pav. kreivių, naudojantis $\mu(t) = \frac{1}{E} \frac{dl_{dis}}{dt}$ formule, kur E reiškia elektrinio lauko vertę, o dl_{dis}/dt . 13b paveikslėlyje pavaizduotos vidutinės krūvininkų slinkties diferencijavimą. Rezultatai pavaizduoti 14 pav.



14 pav. Elektronų judrio priklausomybė nuo laiko įvairiems matuotiems bandiniams. Rezultatai gauti iš elektrinio lauko kinetikų išmatuotų TREFISH metodu atmetus skylių įtaką elektrinio lauko gesinimui ir laikant, kad krūvininkai generuojasi momentaliai.

Pradinis nustatytas judris bandiniuose su 50 % fullereno yra kelis kartus mažesnis, nei grynose PCBM plėvelėse. Pradinis judris vac 1:1 bandiniui yra dvigubai didesnis, nei sol 1:1. Elektronų judris plėvelėse su 10 % fullereno koncentracija apie dešimt kart mažesnis, tačiau judris paskaičiuotas šiems mišiniam mažiau patikimas. Elektronų judris gali būti sumažintas atsirandančių naujų laisvųjų krūvininkų.

15 paveikslėlyje apibendrinama aptarta krūvininkų generacijos schema.



15 pav. Relasacijos procesų vykstančių mišiniuose pridėjus elektrinį lauką schema. Pridėtas elektrinis laukas, kartu su entropija sumažina krūvininkų porų ir laisvųjų krūvininkų energijas. Linijos su rodyklėmis vaizduoja įvairius energetinius šuolius mišiniuose. CT – krūvio pernašos eksitonai, KP – krūvininkų pora, LK – laisvieji krūvininkai.

Grynose merocianinų plėvelėse ir jų mišiniuose su fullereno dariniais susidaro skirtingų tipų krūvio pernašos eksitonai. Grynose plėvelėse susidaro tarpmolekuliniai krūvio pernašos eksitonai, o mišiniuose – krūvio pernašos eksitonai tarp merocianino ir fullereno darinio. Tarpmolekuliniai krūvio pernašos eksitonai neturi svarbaus vaidmens krūvininkų generacijoje, skirtingai nei krūvio pernašos eksitonai tarp merocianino ir fullereno darinio. Jų disociacija turi svarbų indėlį krūvininkų porų generacijoje.

Iš matavimo rezultatų galima spręsti, kad yra du laisvųjų krūvininkų generacijos mechanizmai. Ultrasparta krūvininkų generacija, šis procesas trunka trumpiau nei 50 ps, silpnai priklauso nuo elektrinio lauko ir pasireiškia tik didesnės koncentracijos fullereno darinių mišiniuose. Kitas procesas, laisvųjų krūvininkų generacija vykstanti visą CT eksitonų gyvavimo trukmę. Šis mechanizmas nulemia krūvininkų generaciją mažos fullereno koncentracijos mišiniuose, didelės koncentracijos mišiniuose jis nėra toks reikšmingas.

Išvados

1. PDHS polimero nanokompozitų sužadintos būsenos gyvavimo trukmės mažai priklauso nuo temperatūros ar neorganinių matricių. PDHS įterpimas į neorganines matricę pagerina fluorescencijos savybes sumažindamas nespindulinės relaksacijos kanalą ir gali būti naudingas, norint pagaminti PDHS pagrindu paremtus šviestukus.
2. Sužadinus PSF-BT plėveles formuojasi vidinės krūvio pernašos būsenos. Dėl šios priežasties skiriasi eksitonų-eksitonų anihiliacija F8BT ir PSF-BT molekulėse. Vykstant eksitonų-eksitonų anihiliacijai F8BT susidaro laisvieji krūvininkai, tuo tarpu PSF-BT susiformuoja krūvio pernašos būsenos.
3. Tyrimai parodė netikėtą PCBM įtaką krūvininkų generacijai ir judėjimui PSF-BT plėvelėse. Viena vertus, PCBM padidina krūvininkų generacijos efektyvumą, tačiau elektronų ištraukimo iš bandinio laikas sulėtėja palyginti su grynomis plėvelėmis.
4. Ištyrus merocianino MD376 grynas plėvelės ir jų mišinius su fulereno dariniais, nustatyti dviejų rūšių krūvio pernašos eksitonų tipai. Grynose plėvelėse stebimas tarpmolekulinių krūvio pernašos eksitonų susidarymas. Tuo tarpu MD376 mišiniuose su fulereno dariniais dominuoja krūvio pernašos eksitonai tarp MD376 ir fulereno molekulių.
5. MD376 mišiniuose su fulereno dariniais krūvininkų poros generuojasi dviem būdais: a) ultrasparčiu nuo elektronio lauko nepriklausančiu, vykstančiu dėl nerelaksavusių eksitonų disociacijos ir b) krūvio pernašos būsenų relaksacijos visą jų gyvavimo trukmę. Paminėtas a būdas stebimas tik MD376 mišiniuose su didele fulereno darinių koncentracija (50 %). Tuo tarpu b metodas yra stebimas MD376 mišiniuose su maža fulereno darinių koncentracija (10%), šis krūvininkų porų generacijos mechanizmas

vyksta ir mišiniuose su didele fullereno koncentracija, bet nėra toks reikšmingas.

6. Krūvininkų porų generaciją yra efektyvesnė vakuuminio garinimo būdu gautuose bandiniuose, greičiausiai dėl didesnio elektronų judrio fullereno domenuose, nei PCBM domenuose.

Literatūros sąrašas

1. Shinar, J., Shinar, R.: Organic light-emitting devices (OLEDs) and OLED-based chemical and biological sensors: an overview. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41, 133001 (2008).
2. Li, G., Zhu, R., Yang, Y.: Polymer solar cells. *Nat. Photonics.* 6, 153–161 (2012).
3. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/
4. Sun, Y., Welch, G.C., Leong, W.L., Takacs, C.J., Bazan, G.C., Heeger, A.J.: Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency. *Nat Mater.* 11, 44–48 (2012).
5. <http://www.heliatek.com>
6. Feron, K., Belcher, W.J., Fell, C.J., Dastoor, P.C.: Organic solar cells: understanding the role of Förster resonance energy transfer. *Int. J. Mol. Sci.* 13, 17019–47 (2012).
7. Burroughes I.H., Bradley D.C., Brown A.R.: Light-emitting diodes based on conjugated polymer. *Nature.* 347, 539–541 (1990).
8. Kim D.Y., Cho H.N., Kim C.Y., Kim D.Y., Cho H.N., Kim C.Y.: Blue light emitting polymers. *Prog. Polym. Sci.* 25, 1089 – 1139 (2000).
9. Shimizu M., Hijama T.: Organic fluorophores exhibiting highly efficient photoluminescence in the solid state. *Chem. Asian J.* 5, 1516 – 1531 (2010).
10. Kazlauskas, K., Dementjev, A., Gulbinas, V., Valkūnas, L., Vitta, P., Žukauskas, a., Ostapenko, N., Suto, S.: Temperature independent exciton

relaxation in poly(di-n-hexylsilane) confined in nanoporous silica. *Chem. Phys. Lett.* 465, 261–264 (2008).

11. Dementjev, A., Gulbinas, V., Valkunas, L., Ostapenko, N., Suto, S., Watanabe, A.: Coexistence of Different Conformer Forms in Nanosize Poly(di-n-hexylsilane). *J. Phys. Chem. C.* 111, 4717–4721 (2007).
12. Samuel, I.D.W., Turnbull, G.: Organic semiconductor lasers. *Chem. Rev.* 107, 1272–95 (2007).
13. Clark, J., Lanzani, G.: Organic photonics for communications. *Nat Phot.* 4, 438–446 (2010).
14. Stevens, M., Silva, C., Russell, D., Friend, R.: Exciton dissociation mechanisms in the polymeric semiconductors poly(9,9-dioctylfluorene) and poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole). *Phys. Rev. B.* 63, 165213 (2001).
15. Steinmann, V., Kronenberg, N.M., Lenze, M.R., Graf, S.M., Hertel, D., Meerholz, K., Bürckstümmer, H., Tulyakova, E. V, Würthner, F.: Simple, Highly Efficient Vacuum-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells Based on Merocyanine Dyes. *Adv. Energy Mater.* 1, 888–893 (2011).
16. Chen, Y.-H., Lin, L.-Y., Lu, C.-W., Lin, F., Huang, Z.-Y., Lin, H.-W., Wang, P.-H., Liu, Y.-H., Wong, K.-T., Wen, J., Miller, D.J., Darling, S.B.: Vacuum-deposited small-molecule organic solar cells with high power conversion efficiencies by judicious molecular design and device optimization. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 13616–23 (2012).
17. Kronenberg, N.M., Steinmann, V., Bürckstümmer, H., Hwang, J., Hertel, D., Würthner, F., Meerholz, K.: Direct comparison of highly efficient solution- and vacuum-processed organic solar cells based on merocyanine dyes. *Adv. Mater.* 22, 4193–7 (2010).

Summary

Due to their unique properties organic semiconductors may be used for various applications in organic optoelectronic devices: organic light emitting devices, organic optically or even electrically pumped lasers, organic field-effect transistors and organic photovoltaic cells. All these applications are possible because of conductivity of organic molecules. Despite high perspectives of organic semiconductors they are still upstaged by their inorganic counterpart. Continuous scientific and technological research is currently in progress in order to increase the competitiveness of organic semiconductors. Scientific research concentrates on ultrafast electrooptical processes in organic semiconductors. The most interesting processes in organic molecules are exciton diffusion, exciton recombination, charge transfer exciton generation and recombination, charge carrier generation and recombination, charge carrier mobility, charge carrier injection and extraction. In order to measure and analyze these processes, ultrafast optical and electrical techniques were used.

The main goal of this thesis is a detailed investigation of ultrafast exciton and charge carrier processes in pure organic semiconductors and their blends with fullerene derivatives. Measured organic or siliconorganic semiconductors were poly-di-n-hexylsilane, fluorenes F8BT and PSF-BT, merocyanine MD376. Fullerenes used in blends were C₆₀ and its derivative PCBM. Ultrafast transient absorption, fluorescence, and integral mode photocurrent measurements were used for investigations. Integral mode photocurrent measurements were performed by two methods, by optical time-resolved electric field-induced second harmonic generation (TREFISH) method on a 1 ps-3 ns time domains and electrically by oscilloscope using time of flight (TOF) method on a 10 ns-100 μs time domain.

Each type of molecules was explored employing slightly different approach. Only ultrafast fluorescence methods were used for PDHS

measurements, while for the investigation of fluorine and merocyanine semiconductors all the above mentioned methods were used.

The investigation of PDHS revealed that inorganic matrixes suppress nonemissive relaxation channel. PDHS nanocomposites can be used for improvement of neat PDHS films fluorescence properties.

The exploration of neat films of fluorenes F8BT and PSF-BT revealed exciton-exciton annihilation differences. The formation of intramolecular charge transfer state was proposed for PSF-BT neat films. Charge transfer scheme of the formation of long-lived charge pair state in PSF-BT/PCBM blend was presented.

The formation of charge transfer states was explored in neat merocyanine films and blends with fullerene derivatives. The formation of intermolecular charge transfer states was found in neat films and charge transfer state among merocyanine and fullerene derivatives was observed in merocyanine/fullerene blends. The scheme of generation of charge pairs and free charge carriers in merocyanine blends with fullerene derivatives was discussed in detail. The samples prepared by vacuum deposition technique shows better charge carrier generation and mobility properties then the ones prepared by solution processing technique.

Trumpos žinios apie autorių:

Vardas, pavardė	Domantas Peckus
Gimimo data ir vieta	1984 gruodžio 4d., Alytus
Adresas	Tverečiaus 4-22, Vilnius, Lietuva
Elektroninis paštas	domantas@ar.fi.lt

Išsilavinimas

- 1999 m. Ūdrijos pagrindinė mokykla, baigtos 8 klasės
- 2003 m. Alytaus Dainavos vidurinė mokykla, įgytas vidurinis išsilavinimas
- 2007 m. Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, įgytas bakalauro laipsnis
- 2009 m. Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, įgytas magistro laipsnis
- 2009-2013 m. Fizinių ir technologijos mokslų centras, doktorantūros studijos

Darbo patirtis

- 2010 m. Inžinierius
- 2011 m. Jaunesnysis mokslo darbuotojas