

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO  
FIZIKOS INSTITUTAS

Andrius Devižis

ULTRASPARTUS OPTINIS KRŪVININKŲ DREIFO ZONDAVIMAS  
KONJUGUOTŲJŲ POLIMERŲ PLĖVELĖSE

Daktaro disertacijos santrauka  
Fiziniai mokslai, fizika (02 P)

Vilnius, 2011

Disertacija rengta 2006-2010 metais Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institute.

Mokslinis vadovas:

habil. dr. Vidmantas Gulbinas (Fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika - 02 P).

**Disertacija ginama Vilniaus universiteto Fizikos mokslo krypties taryboje:**

Pirmininkas

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

Nariai:

prof. habil. dr. Saulius Juršėnas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

habil. dr. Gediminas Niaura (Fizinių ir technologijos mokslų centro Chemijos institutas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P)

prof. habil. dr. Gintaras Valušis (Fizinių ir technologijos mokslų centro Puslaidininkių fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

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

Oponentai:

prof. habil. dr. Arūnas Krotkus (Fizinių ir technologijos mokslų centro Puslaidininkių fizikos institutas, fizika – 02P)

prof. habil. dr. Gytis Juška (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T)

Disertacija bus ginama viešame Fizikos mokslo krypties tarybos posėdyje 2011 m. sausio 18 d. 15 val. Puslaidininkių fizikos instituto aktų salėje.

Adresas: Goštauto 11, LT-2600 Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2010 m. gruodžio d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos instituto bibliotekose

VILNIUS UNIVERSITY  
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY  
INSTITUTE OF PHYSICS

Andrius Devižis

CHARGE CARRIER TRANSPORT IN CONJUGATED POLYMER FILMS  
REVEALED BY ULTRAFAST OPTICAL PROBING

Summary of doctoral thesis  
Physical sciences, physics (02 P)

Vilnius, 2011

Thesis was prepared at Institute of physics in 2006-2010.

Scientific supervisor:

habil. dr. Vidmantas Gulbinas (Institute of physics, physical sciences, physics - 02 P).

**Defense council of physical sciences at Vilnius university:**

Chairman:

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

Members:

prof. habil. dr. Saulius Juršėnas (Vilnius university, physical sciences, physics – 02P)

habil. dr. Gediminas Niaura (Center for physical sciences and technology / Institute of chemistry, physical sciences, chemistry – 03 P)

prof. habil. dr. Gintaras Valušis (Center for physical sciences and technology / Semiconductor physics institute, physical sciences, physics – 02P)

prof. habil. dr. Rimantas Vaišnora (Vilnius pedagogical university, physical sciences, physics – 02P)

Opponents:

prof. habil. dr. Arūnas Krotkus (Center for physical sciences and technology / Semiconductor physics institute, physical sciences, physics – 02P)

prof. habil. dr. Gytis Juška (Vilnius university, technological sciences, material engineering – 08T)

The defense of doctoral thesis will be held at 15:00, on January 18, 2011 at Semiconductor physics institute (lecture room 206), Goštauto 11, LT-2600 Vilnius, Lietuva.

Summary of doctoral thesis has been distributed on December , 2010.

Thesis is available at library of Vilnius University and library of Center for physical sciences and technology / Institute of physics.

## **Įvadas**

Per paskutinius dešimtmečius organinė elektronika pažengė į priekį. Rinkoje jau pasirodė komerciniai produktai šios technologijos pagrindu [1]. Organinių elektronikos prietaisų gamybos technologijos, pagrįstos funkcinių sluoksnių spausdinimu, žada nedidelę prietaisų kainą, aplinkai nepavojingą gamybą ir panaudotų prietaisų perdirbimą. Organiniai vaizduokliai gali būti didelių matmenų ir efektyviau naudoti energiją, nei kitų technologijų vaizduokliai. Mechaninis prietaisų lankstumas yra dar viena unikali ir patraukli organinių prietaisų savybė. Nepaisant pažangos, dar išlieka poreikis gerinti prietaisų parametrus ir tam reikalingos fundamentinės žinios apie elektroninius procesus organinėse medžiagose.

Konjuguotieji polimerai kaip funkcinės medžiagos gali būti panaudoti įvairiuose prietaisuose: organiniuose šviestukuose, organiniuose lauko tranzistoriuose, organiniuose saulės elementuose. Kol kas sunku prognozuoti konjuguoti polimerai ar mažos molekulinės masės medžiagos ateityje dominuos organinėje elektronikoje. Polimerų privalumas yra tai, kad funkcinių sluoksnių gamyba iš polimerų spausdinimo ar liejimo būdu yra žymiai pigesnė nei mažų molekulių nusodinimas vakuuminio būdu. Dėl  $\pi$  - jungčių elektronai yra delokalizuoti konjuguotojo polimero grandinėje, o tai lemia efektyvią elektros krūvio pernašą polimero grandine. Per praėjusį dešimtmetį tyrėjų dėmesys buvo skiriamas homopolimerams, pvz. polifluoreniui [2]. Paskutiniu metu pažangiausios medžiagos dažnai yra kopolimerai turintys kelias skirtingas chemines grupes, kurių kiekviena atlieka specifinę funkciją: pagerina tirpumą, neleidžia formuotis mikrokristalams, modifikuoja optines, krūvio pernašos ir kitas savybes [3]. Paašškėjo, kad kopolimerai fluoreno pagrindu yra geri šviesos emiteriai, galintys perkloti visą regimąją sritį organiniuose šviestukuose [4]. Tūrinės heterosandūros šviesos elementuose, pagamintuose iš kopolimerų fluoreno pagrindu, kurie pasižymi elektronų ir skylių transportinėmis savybėmis, vyksta efektyvus krūvių atskyrimas ir pernaša [5]. Šoninė *spiro*-grupė buvo sėkmingai panaudota siekiant padidinti terminį ir elektrinį polifluorenų stabilumą [6]. Taip pat buvo pasiektas aukštas konversijos efektyvumas organiniuose šviestukuose pagamintuose iš polifluoreno turinčio šoninę *spiro*-grupę [7].

Elektros krūvininkų judris yra vienas iš pagrindinių parametrų lemiančių organinių puslaidininkių panaudojimą. Nepaisant rekordinių judrių molekulinuose kristaluose, siekiančių dešimtis  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , krūvininkų judris polimeruose yra žymiai mažesnis apie  $10^{-2} \div 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [8]. Sutariama, kad krūvis netvarkiose organinėse medžiagose pernešamas vykstant termiškai aktyvuotiems krūvininkų šuoliams tarp lokalizuotų būsenų [9]. Kaip rodo teoriniai skaičiavimai, idealiomis sąlygomis krūvininkų judris konjuguotuosiuose polimeruose gali siekti iki  $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [10, 11]. Taigi, dideli krūvininkų judriai polimeruose gali būti pasiekiami. Tą patvirtina

eksperimentiniai optinio koherentiškumo šiose medžiagose stebėjimai [12]. Mikrobangų sugerties eksperimentai (jais įvertinamas krūvininkų judėjimas trumpais atstumais) rodo, kad krūvininkų judris kopėtėlių tipo metilintame poliparafenilene (MeLPPP) siekia  $600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [13]. Tuo tarpu stacionari judrio vertė netvarkiose organinėse medžiagose, nustatyta pavyzdžiui lėkio trukmės metodu, yra keliomis eilėmis mažesnė. Tikėtina, kad stacionarus judris, kuris nepriklauso nuo laiko, yra nelabai tinkamas parametras nusakyti krūvio pernašai nano matmenų struktūrose. Organinių elektronikos prietaisų funkcinių struktūrų matmenys įvairuoja nuo kelių nanometrų iki mikrometrų dėl to svarbu įvaldyti metodus, kuriais būtų galima tirti krūvio pernašą įvairiose laiko skalėse: nuo femtosekundžių iki mikrosekundžių. Krūvio pernašos dinamikos matavimai gali padėti geriau suprasti pačius pernašos mechanizmus. Tačiau iki šiol nebuvo patikimų ir informatyvių krūvio pernašos tyrimo metodų, kurie pasižymėtų aukšta laikine skyra.

Šio darbo metu Molekulinių darinių fizikos laboratorijoje (Fizikos institute) buvo sukurtas ir įdiegtas naujas aukštos laikinės skyros metodas skirtas krūvio pernašos tyrimams organinėse plėvelėse. Tai yra optinis žadinimo-zondavimo metodas pagrįstas išoriniu elektriniu lauku indukuotos antrosios optinės harmonikos generacija, trumpinys iš anglų kalbos yra *TREFISH* (*time-resolved electric field-induced second harmonic generation*). Elektriniu lauku indukuota antrosios harmonikos generacija yra naudojama molekulių hiperpolarizuojamumo įvertinimui [14]. Glinka su bendraautoriais ši reiškinį panaudojo elektrinio lauko dinamikos tyrimams neorganinių puslaidininkių sandūrose [15]. Antroji optinė harmonika negali būti generuojama centrosimetrija (inversijos simetrija) pasižyminčiuose ir amorfinėse medžiagose. Pastovus išorinis elektrinis laukas poliarizuoja medžiagą ir suardo jos centrosimetriją. Tuomet antrosios harmonikos intensyvumas yra proporcingas medžiagos hiperpolarizuojamumui ir išorinio lauko stiprio kvadratui. Bet koks vyksmas medžiagoje, kuris keičia elektrinį lauką medžiagoje, keičia ir antrosios harmonikos intensyvumą. Tokiu būdu, pagal antrosios harmonikos generacijos efektyvumą, galima įvertinti elektrinio lauko kitimą, kurį lemia krūvininkų dreifas. *TREFISH* metodas gali būti pritaikytas visų konjuguotųjų polimerų tyrimams, o laikinė skyra yra ribojama tik optinių impulsų trukme.

Šio darbo tikslas – nustatyti fotogeneruotų krūvininkų pernašos dėsningumus  $\pi$  – konjuguotuosiuose polimeruose panaudojant *TREFISH* metodą. Pagrindinis dėmesys buvo skiriamas pernašos dinamikai. Tikslui pasiekti buvo įvykdyti šie **uždaviniai**: Molekulinių darinių fizikos laboratorijoje buvo įdiegta *TREFISH* matavimų schema ir įvertintas metodo tinkamumas krūvio pernašos tyrimams. Buvo atlikti krūvio pernašos matavimai skirtinguose

konjuguotuosiuose polimeruose: MeLPPP ir kopolimeruose fluoreno pagrindu F8BT, PSF-BT (cheminės formulės pavaizduotos 1 pav.).

Šių polimerų, kaip modelinių medžiagų krūvio pernašos tyrimams, pasirinkimą lėmė keletas priežasčių. MeLPPP polimeras yra gana gerai ištirtas, yra žinoma krūvininkų generacijos dinamika jame [16]. F8BT kopolimeras pasižymi skystakristalinėmis savybėmis, tuo pasinaudojant galima gauti skirtingos struktūros plėveles – amorfinės ir tokias, kuriose polimero molekulės yra orientuotos viena kryptimi. Taigi, galima palyginti krūvio pernašą skirtingos struktūros plėvelėse. PSF-BT kopolimeras yra nauja elektronų transportinė medžiaga.

### **Naujumas ir svarba**

Pirmą kartą detaliai išnagrinėta šviesa sugeneruotų krūvininkų pernašos dinamika konjuguotuosiuose polimeruose. Darbo rezultatai suteikia žinių apie fundamentalius krūvininkų pernašos mechanizmus konjuguotuosiuose polimeruose, kurios gali būti panaudotos kuriant organinius elektronikos prietaisus.

### **Ginamieji teiginiai**

1. Išoriniu elektriniu lauku indukuotos antrosios optinės harmonikos generacijos (TREFISH) metodas tinkamas fotogeneruotų krūvininkų pernašos tyrimams konjuguotuosiuose polimeruose.
2. Fotogeneruotų krūvininkų judris tuoj po sužadavimo yra daug didesnis lyginant su stacionariąja verte: per pirmą nanosekundę MeLPPP ir PSF-BT polimeruose judris sumažėja atitinkamai nuo 1 ir  $10^{-1}$  iki  $10^{-3}$  ir  $10^{-4}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ .
3. Konjuguotųjų polimerų struktūrinė hierarchija lemia krūvio pernašos dinamiką. Krūvininkų judėjimas yra daugialypis, susidedantis iš greito judėjimo viena polimero grandine ar konjuguotais polimero grandinės segmentais ir lėto šokavimo tarp atskirų polimero grandinių.

## Disertacijos santrauka

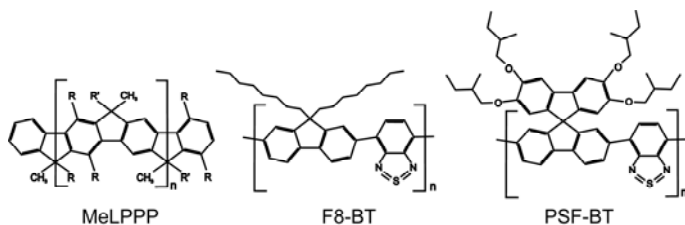
Disertaciją sudaro šeši skyriai.

### 1 Skyrius. Literatūros apžvalga

Šiame skyriuje pateikiama konjuguotųjų polimerų ir krūvio pernašos modelių netvarkiose organinėse medžiagose apžvalga. Jame taip pat aptariami dažniausiai naudojami eksperimentiniai metodai, skirti nustatyti krūvininkų judrį organinėse medžiagose: lėkio trukmės metodas, krūvininkų ištraukimo tiesiškai kylančia įtampa, erdvinio krūvio ribotos srovės matavimo, lauko tranzistoriaus konfigūracijos panaudojimo, mikrobangų sugerties ir terahercų spektroskopijos metodai.

### 2 Skyrius. Medžiagos ir metodai.

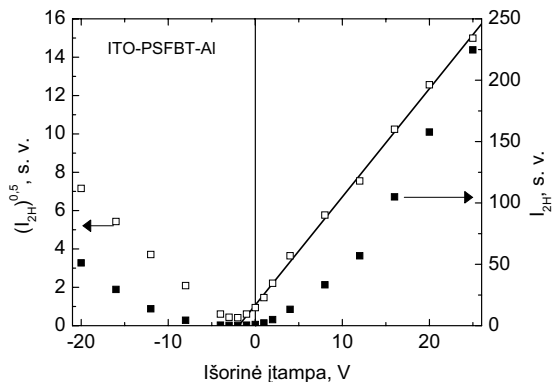
Čia aprašomi tiriamieji polimerai (1 pav.), bandinių paruošimo procedūros (visų darbe tirtų plėvelių storis buvo apytiksliai 100 nm) ir pristatomas *TREFISH* metodas. Kiti eksperimentiniai metodai naudoti darbe ir skaitinio krūvio pernašos modeliavimo procedūra taip pat aprašyta antrajame skyriuje.



1 pav. Konjuguotųjų polimerų MeLPPP, F8BT ir PSF-BT struktūrinės formulės.

Antrosios optinės harmonikos generacija dėl išorinio elektrinio lauko yra trečio laipsnio netiesinis procesas, kuris, iš esmės, gali vykti bet kurioje medžiagoje. Antrosios harmonikos intensyvumas yra proporcingas išorinio elektrinio lauko stiprio kvadratui (2 pav.). Būtent ši priklausomybė ir yra panaudojama norint įvertinti krūvininkų judėjimą polimero plėvelėje *TREFISH* metodu.



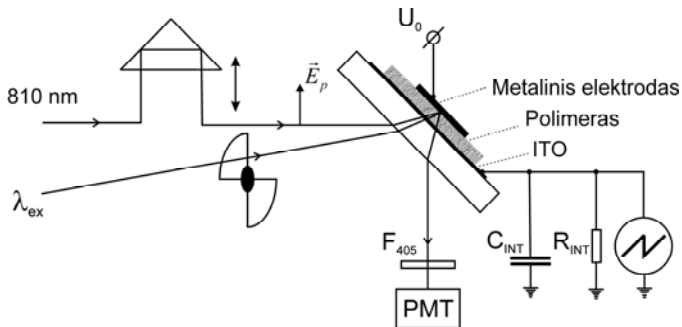


2 pav. Antrosios optinės harmonikos (405 nm) intensyvumo priklausomybė nuo išorinės įtampos, kai antroji harmonika generuojama polimero PSF-BT plėvelėje esančioje tarp indžio alavo oksido ir aliuminio elektrodų.

Bandinys, sudarytas iš polimerinės plėvelės tarp dviejų elektrodų, savo struktūra yra analogiškas kondensatoriui (3 pav.). Prijungus išorinę įtampą kondensatoriui (bandinys) yra įkraunamas, plėvelėje sukuriama elektrinis laukas ir dėl to joje gali būti generuojama antroji harmonika. Plėvelę paveikus žadinančiu šviesos impulsu, joje sukurti krūvininkai juda išoriniame elektriniame lauke ir iškrovinėja kondensatorių, tuo pačiu mažėja elektrinio lauko stipris plėvelėje. Kitas, zonduojantis šviesos impulsas yra panaudojamas elektrinio lauko stiprio, o tuo pačiu ir krūvininkų judėjimo įvertinimui. Pataškiui, žadinimo-zondavimo schemeje keičiant laiko trukmę tarp žadinančio ir zonduojančio spindulių yra išmatuojama antrosios harmonikos intensyvumo kinetika, kuri atitinka elektrinio lauko dinamiką polimero plėvelėje. Pagal ją galima spręsti apie krūvininkų judėjimą.

Elektrinio lauko pokyčius veikia ne tik krūvininkų dreifas, bet ir neutralių sužadinių – eksitonų poliarizacija. Dažniausiai molekulės poliarizuojamumas sužadintoje elektroninėje būsenoje yra didesnis nei pagrindinėje, dėl to eksitonai išoriniame elektriniame lauke poliarizuojasi sukurdami slinkties srovę ir sumažindami elektrinį lauką plėvelėje. Norint gauti informaciją apie krūvininkų dreifą būtina įvertinti eksitonų indelį į elektrinio lauko pokyčius ir tą indelį atimti.

Tradiciskai krūvininkų pernašai apibūdinti yra naudojamas dydis – krūvininkų judris. Jį taip pat galima suskaičiuoti pasikliaujant *TREFISH* matavimų duomenimis. Papildomai reikia žinoti žadinančiu impulsu sugeneruotą krūvį. Jį galima įvertinti pagal fotosrovę.



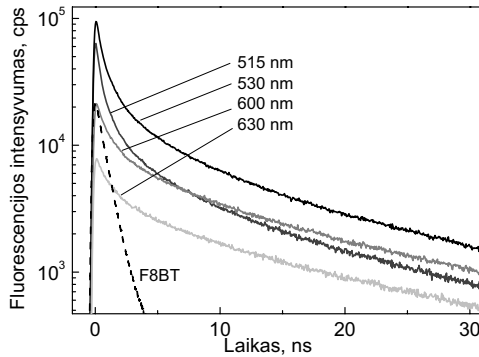
3 pav. TREFISH matavimų schema.

### 3 Skyrius. Sužadintosios būsenos relaksacija PSF-BT polimere

Trečiajame skyriuje aprašomas sužadintos būsenos relaksacijos PSF-BT polimere tyrimas sugerties žadinimo-zondavimo ir laike išskirtos fluorescencijos metodais. Sužadintosios būsenos relaksacijos ir krūvininkų fotogeneracijos vyksmai yra susiję, todėl žinios apie relaksaciją yra reikalingos nagrinėjant krūvininkų generaciją ir po to vykstantį jų dreifą.

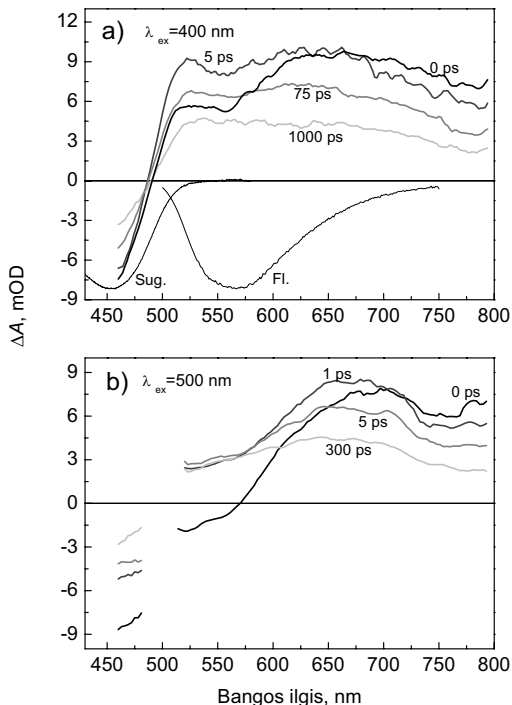
Fluorescencijos gesimas PSF-BT polimere (4 pav.) yra neekspontinis. O panašios struktūros F8BT polimere jis yra eksponentinis. Dar galima pastebėti, kad ties trumpesniais bangos ilgiais fluorescencija gęsta greičiau, tai rodo dinaminę fluorescencijos juostos poslinkį. Buvo nustatyta, kad fluorescencijos neekspontentiškumas yra susijęs su krūvio pernašos būsenos formavimusi. Dėl šios priežasties relaksacija į pagrindinę būseną vyksta gana neįprastai. Hintschich [17] su bendraautoriais parodė, kad krūvio pernašos būseną susidaro ir kituose polimeruose turinčiuose šoninę spiro-fluoreno grupę. Pagal šį relaksacijos modelį optinio šuolio sukurtas eksitonas yra delokaluotas pagrindinėje polimero grandinėje, o po to seka greita eksitono lokalizacija šoninėje spiro-fluoreno grupėje. Ši būseną turi krūvio pernašos pobūdį, t.y. susidaro krūvio pernašos eksitonas (angl. *charge transfer exciton*). CT eksitono šuolio į pagrindinę būseną dipolinis momentas yra mažesnis ir bėgant laikui dar labiau mažėja dėl vykstančios sužadintosios būsenos konformacinės stabilizacijos. Taigi, stebima fluorescencija yra priskiriama CT eksitonui, o jos gesimas didžiąja dalimi vyksta ne dėl sužadintųjų koncentracijos mažėjimo, o dėl šuolio dipolinio momento mažėjimo. Tai patvirtina skirtuminės sugerties matavimai, kurie parodo, kad skirtuminė sugertis gęsta daug lėčiau už fluorescenciją. Be to, polimerinė plėvelė pasižymi erdvine (struktūrine) netvarka. Todėl, kaip galima spėti, CT eksitonų energijos ir šuolių dipoliniai momentai yra nevienodi – jiems galioja tam tikras pasiskirstymas. Būsenos su mažesniu šuolio į pagrindinę būseną dipoliniu momentu

yra mažesnės energijos. Vykstant sužadinių migracijai užimamos žemesnės energijos būsenos, tai atsispindi dinamiame fluorescencijos juostos poslinkyje ir tuo pat metu mažėjančiame fluorescencijos intensyvume.



4 pav. Fluorescencijos gesimo kinetikos PSF-BT polimere ties skirtingais bangos ilgiais. Punktyrinė linija parodytas fluorescencijos gesinimas F8BT polimere.

Fluorescencijos matavimų laikinė skyra buvo per maža norint nustatyti per kiek laiko susiformuoja CT eksitonai. Šiuo aspektu sugerties žadinimo-zondavimo eksperimentas yra pranašesnis. 5 pav. parodyti skurtuminės sugerties spektrai esant skirtingiems delso laikams kada žadinimo bangos ilgis yra 400nm (a) ir 500nm (b), tai atitinka žadinimą į ilgabangį sugerties juostos kraštą. Pirmu atveju, trumpabangėje spektro srityje stebimas sugerties prašviesėjimas, tačiau nėra signalo, kurį būtų galima priskirti stimuliuojamai emisijai. Tiesa, 500÷575 nm srityje, kur yra fluorescencijos juosta, stebimas indukuotosios sugerties minimumas. Tai rodo, kad stimuliuoti emisija vyksta, tik ji yra daug silpnesnė už indukuotąją sugertį ir tik šiek tiek sumažina pastarąją. Žadinant 500 nm bangos ilgio impulsais gaunami truputį kitokie skurtuminės sugerties spektrai. Kai delsa lygi nuliui 525÷575 nm spektrinėje srityje matyti neigiamas signalas, kuris atitinka stimuliuojamą emisiją. Bendrai paėmus, skurtuminė sugertis yra panaši kaip ir kituose fluoreno polimeruose, t.y. stebima indukuotoji sugertis plačioje spektrinėje srityje priskiriama eksitonų ar, iš dalies, krūvininkų sugerčiai.



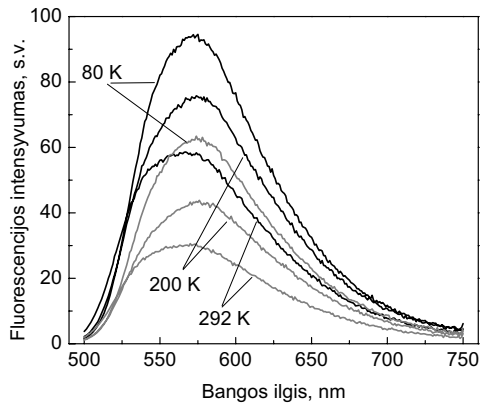
5 pav. PSF-BT polimero skirtuminės sugerties spektrai esant skirtingoms delsos trukmėms: a) žadinimo bangos ilgis 400nm; b) – 500 nm. Palyginimui a) dalyje taip pat pavaizduotos sugerties ir fluorescencijos juostų padėtyt.

Iš skirtuminės sugerties matavimų seka, kad CT eksitonas susiformuoja per mažesnę laiko trukmę nei skirtuminės sugerties spektrometro laikinė skyra ( $\approx 150$ fs). Tik šio proceso galutinę fazę atitinka sugerties augimas ties 500÷600 nm. Būtent silpna stimuliuojoji emisija ar jos nebuvimas rodo mažą šuolio dipolinį momentą turinčios CT būsenos susidarymą. Tik žadinant į raudonąjį sugerties kraštą CT eksitonas formuojasi lėčiau, dėl ko pradžioje dar stebimas neigiamas signalas dėl stimuliotosios emisijos.

Apibendrinant galima teigti, kad dėl CT būsenos formavimosi PSF-BT polimere sumažėja šuolio į pagrindinę būseną dipolinis momentas, kas prailgina sužadintosios būsenos gyvavimo trukmę ir lemia neekspontinį fluorescencijos gesimą. Reikia paminėti, kad CT būsenos susidarymas sumažina fluorescencijos kvantinę išeigą lyginant su F8BT polimeru.

#### 4 Skyrius. Krūvininkų fotogeneracija PSF-BT polimere

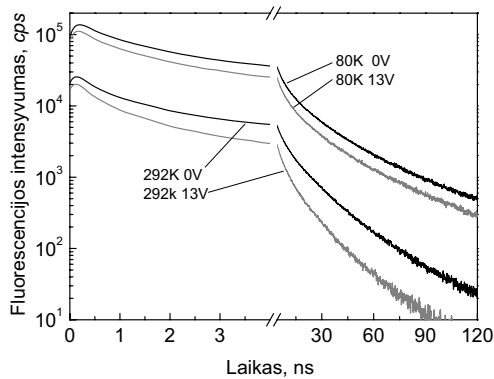
Krūvininkų fotogeneracija organinėse medžiagose nebūtinai vyksta tik šviesos poveikio metu. Jei medžiaga žadinama šviesos impulsais, laisvi krūvininkai veikiant išoriniam elektriniam laukui ir temperatūrai gali susidaryti ir praėjus kuriam laikui po sužadavimo, vykstant sužadintosios būsenos relaksacijai. Į šį faktą būtina atsižvelgti nagrinėjant fotogeneruotų krūvininkų pernašą pikosekundinėje laiko skalėje. Ketvirtame skyriuje aprašomi krūvininkų fotogeneracijos tyrimo rezultatai panaudojant fluorescencijos gesinimą išoriniu elektriniu lauku, elektromoduliuotos skirtuminės sugerties (angl. *electromodulated differential absorption* - EDA) matavimus ir siūlomas fotogeneracijos modelis PSF-BT polimere. Modelis taip pat grindžiamas ir atliktais kvantmechaniniais skaičiavimais.



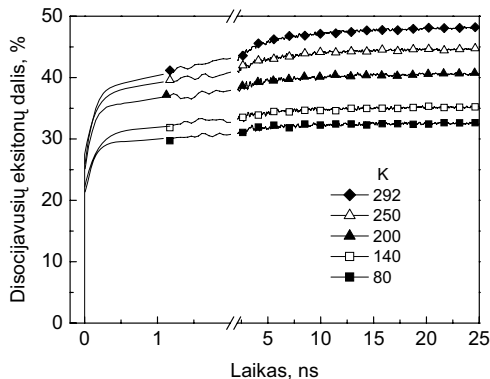
6 pav. Laike integruoti PSF-BT polimero plėvelės fluorescencijos spektrai skirtingose temperatūrose, pilkos spalvos kreivės žymi susilpnėjusią fluorescenciją kai plėvelė yra išoriniame  $1,3 \cdot 10^6$  V/cm stiprio elektriniame lauke.

Fluorescencijos gesinimą išoriniu elektriniu lauku PSF-BT polimere skirtingose temperatūrose iliustruoja 6 pav. Esant išoriniam elektriniam laukui laike integruotas fluorescencijos intensyvumas yra mažesnis nei tada, kai nėra lauko. Be to, fluorescencijos intensyvumas auga žeminant temperatūrą iki 80 K ir toliau nebesikeičia (neparodyta). Fluorescencijos gesimo kinetikos išmatuotos ties fluorescencijos juostos maksimumą atitinkančiu bangos ilgiu (7 pav.) taip pat rodo fluorescencijos gesinimą išoriniu lauku. Matyti, kad dėl lauko poveikio sumažėja pradinė fluorescencijos amplitudė ir pagreitėja fluorescencijos gesimas.

Fluorescencijos gesinimas išoriniu elektriniu lauku dažniausiai vyksta dėl eksitonų disociacijos į krūvininkus [8]. Buvo nustatyta, kad fotosrovė ir fluorescencijos gesinimas PSF-BT polimere atkartoja vienas kitą, t.y. didinat išorinį lauką mažėja fluorescencijos intensyvumas ir atitinkamai išauga fotosrovė. Todėl ir šiame polimere fluorescencijos gesinimas yra sietinas su krūvininkų generacija. Iš to seka, kad fluorescencijos gesimo kinetikose, užregistruotose esant išoriniam laukui, yra informacija apie krūvininkų generacijos laikinę priklausomybę. Išanalizavus fluorescencijos gesimo kinetikas, tiek gautas esant laukui, tiek ir be lauko, buvo nustatyta kaip laikui bėgant auga santykinis disocijavusių eksitonų skaičius (8 pav. ), kuris parodo susidariusių krūvininkų skaičių. Gautas rezultatas rodo, kad didžioji dalis krūvininkų sugeneruojama per laiko trukmę mažesnę nei fluorescencijos matavimų laikinė skyra. Priklausomai nuo temperatūros eksitonai disocijuoja ir vėliau, dar apie 10% eksitonų disocijuoja per pirmą nanosekundę neskaitant pradinio indėlio. Kambario temperatūroje disociacija vyksta ir nanosekundinėje laiko skalėje per visą eksitonų gyvavimo laiką, tačiau žeminant temperatūrą ji silpnėja ir esant 80 K temperatūrai praktiškai nutrūksta.



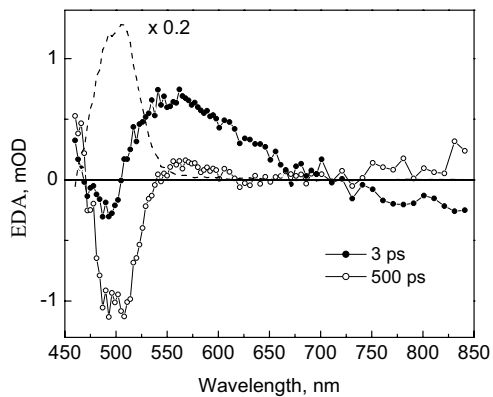
7 pav. PSF-BT polimero plėvelės fluorescencijos gesimo kinetikos 80 K ir 292 K temperatūrose. Pilkos spalvos kreivės žymi fluorescenciją kai plėvelė yra išoriniame  $1,3 \cdot 10^6$  V/cm stiprio elektriniame lauke. Aiškumo dėlei kambario temperatūros fluorescenciją vaizduojančių kreivių skalė pakeista – padauginta iš 0,2.



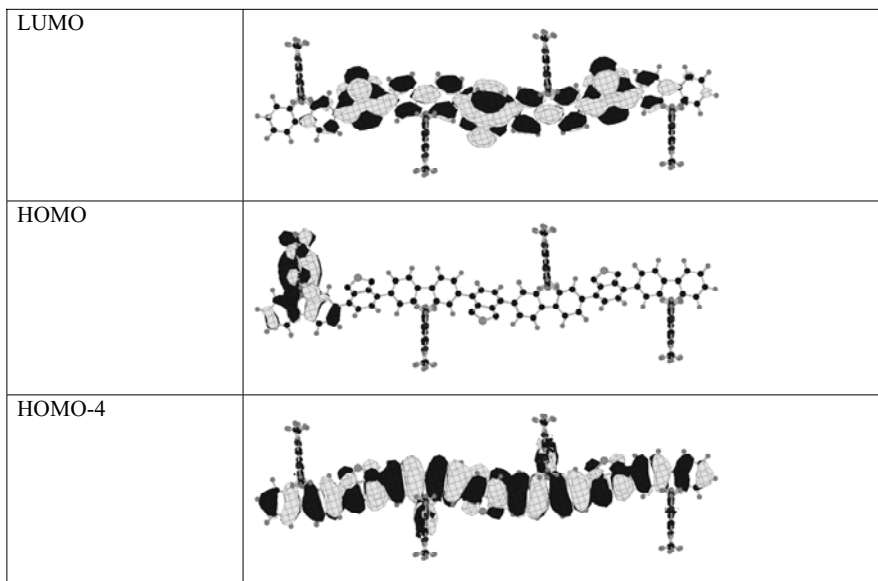
8 pav. Disocijavusių eksitonų skaičiaus priklausomybė nuo laiko skirtingose temperatūrose.

Siekiant įvertinti pradinę krūvininkų generaciją, neišskirtą fluorescencijos matavimuose, buvo atlikti femtosekundinės skyros EDA signalų matavimai. Skirtuminės sugerties pokyčiai, sukelti išorinio elektrinio lauko, turi atspindėti lauko poveikį eksitonų ir krūvininkų koncentracijai. 9 pav. vaizduoja EDA spektrus esant 3 ps ir 500 ps delšoms. Ryškiai matomas sugerties sumažėjimas ties penkiais šimtais nanometrų savo spektrine padėtimi ir forma labai panašus į elektroabsorbcijos spektrą (9 pav.), dėl to yra priskiriamas dinaminiam Štarko efektui [16]. Krūvininkų dreifas sumažina elektrinį lauką bandinyje jau pikosekundinėje laiko skalėje, būtent tai ir pasireiškia kaip sugerties sumažėjimas ties ilgabangiu sugerties juostos kraštu (500nm). Krūvininkams dreifuojant efektas stiprėja bėgant laikui. Esant 3 ps delšai teigiamas signalas 500 ÷ 600 nm srityje registruojamas dėl eksitonų disociacijos susilpnintos stimuliotos emisijos arba išaugusios krūvininkų sugerties. Sugerties pokyčių ilgabangėje srityje interpretacija komplikauta. EDA kinetikose signalas pasiekia maksimalią amplitudę per 1÷2 pikosekundes, išskyrus tuos bangos ilgius, kur pasireiškia dinaminis Štarko efektas, o tai rodo krūvininkų susidarymą per tokią trukmę.

Pusiau empiriniai kvantiniai skaičiavimai rodo tokį (10 pav.) erdvinį orbitalių išsidėstymą PSF-BT trimere. LUMO yra delokaluota pagrindinėje grandinėje, o HOMO lokalizuota šoninėje fluoreno grupėje. HOMO-4 yra 340 meV žemesnės energijos nei HOMO ir, taip pat kaip ir LUMO, yra delokaluota pagrindinėje grandinėje.



9 pav. EDA signalo spektras PSF-BT polimere esant 3 ps ir 500 ps delsos trukmėms. Punktyrinė linija vaizduoja elektroabsorbcijos spektrą.

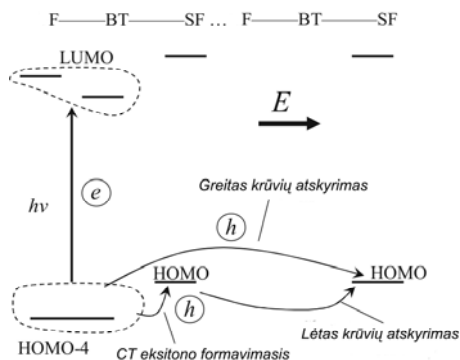


10 pav. Erdvinė elektroninių orbitalių konfigūracija PSF-BT trimere.

Remiantis duomenų visuma krūvininkų generacija PSF-BT polimere vyksta pagal mechanizmą, schematiškai pavaizduotą 11 pav. Dėl mažos erdvinės LUMO ir HOMO sanklodos



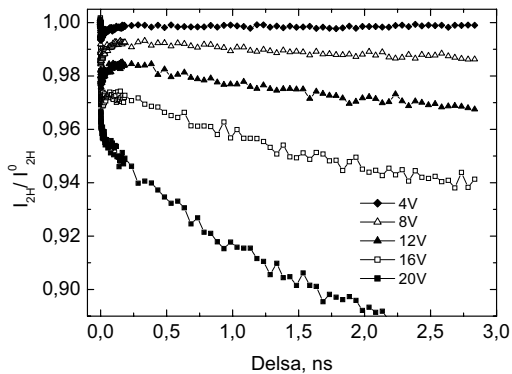
pastaroji orbitalė neįtakoja sugerties – šviesos kvantas sugeriamas vykstant šuoliui iš HOMO-4 į LUMO. Toliau vyksta sparti skylės pernaša į HOMO orbitalę ir susidaro CT eksitonas (žr. trečią skyrių) arba, veikiant išoriniam laukui, skylė pernešama į tolimesnes grandis ir susidaro laisvi krūvininkai. Šis procesas atitinka ultrasparčią krūvininkų generacijos fazę, kurios metu sukuriama daugiau nei 50% visų krūvininkų. Kaip rodo EDA matavimų rezultatai, krūvininkai efektyviai generuojami prieš susidarant CT eksitonui. Idealyje polimerinėje grandinėje CT eksitonas disocijuoti veikiausiai negali dėl Kulono ryšio energijos, tam reikalingi krūvio akceptoriai: priemaišos, struktūriniai defektai. Taigi, tolimesnė krūvininkų generacija turi būti susijusi su eksitonų migracija krūvio atskyrimo centrų link. Subnanosekundinėje laiko skalėje kol terminė pusiausvyra nenusistovėjusi ir migruodami eksitonai užima žemesnės energijos būsenas šis procesas nepriklauso nuo temperatūros ir jo metu susidaro dar 20÷30 % visų sugeneruotų krūvininkų. Likusi dalis krūvininkų ( iki 10%) gali susidaryti ir vėliau, tol kol gyvuoja CT eksitonai, tačiau tuomet eksitonų migracija, o tuo pačiu ir krūvininkų generacija, smarkiai priklauso nuo temperatūros.



11 pav. Erdvinė-energinė diagrama vaizduojanti krūvininkų generaciją PSF-BT polimere. F atitinka fluoreną pagrindinėje grandinėje, BT atitinka benzotriadiazolą, o SF – šoninę grupę. Rodyklės žymi elektrono šuolį sugeriant šviesos kvantą ir skylės pernašą susidarant CT eksitonui ar laisviems krūvininkams.

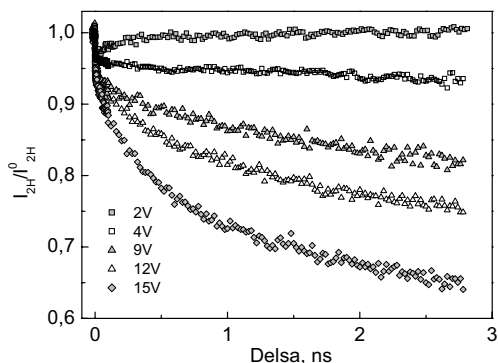
## 5 Skyrius. Krūvininkų judrio dinamika

12 pav. pavaizduotas antrosios harmonikos intensyvumo matavimų rezultatas MeLPPP polimero bandinyje esant skirtingoms išorinės įtampos vertėms. Kreivės rodo antrosios harmonikos intensyvumo priklausomybę nuo zondojuančio impulso delsos žadinančio impulso atžvilgiu. Amplitudė yra normuota į antrosios harmonikos intensyvumą kuomet bandinys neveikiamas žadinančiu impulsu. Kinetikos stipriai priklauso nuo išorinės įtampos. Esant 4 V įtampai antrosios harmonikos intensyvumas šuoliškai sumažėja zondojuančiam impulsui pasiekus bandinį iškart po žadinančio. Po kelių šimtų pikosekundžių santykinis antrosios harmonikos intensyvumas atsistato beveik iki vieneto. Esant didesnėms išorinės įtampos vertėms intensyvumas atsistato nevisiškai ir po to nanosekundinėje laiko skalėje vėl ima mažėti. Esant 20 V įtampai antrosios harmonikos intensyvumas monotoniškai mažėja.

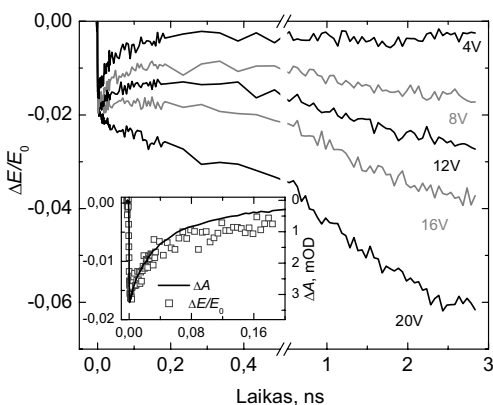


12 pav. Antrosios harmonikos intensyvumo kinetikos MeLPPP bandinyje esant skirtingoms išorinės įtampos vertėms. Amplitudė normuota į antrosios harmonikos intensyvumą kada bandinys neveikiamas žadinančiu (460 nm bangos ilgio) impulsu.

Antrosios harmonikos priklausomybė nuo delsos PSF-BT polimere yra panaši kaip ir MeLPPP bandinyje (13 pav.). Tik šio polimero atveju antrosios harmonikos atsistatymas yra mažiau išreikštas ir stebimas tik esant mažiausiai (2 V) įtampai. Vėliau bus parodyta, kad taip yra dėl lėtesnės relaksacijos į pagrindinę būseną PSF-BT polimere lyginant su MeLPPP polimeru. Esant didesnėms įtampoms antrosios harmonikos intensyvumas bėgant laikui nepertraukiamai mažėja.



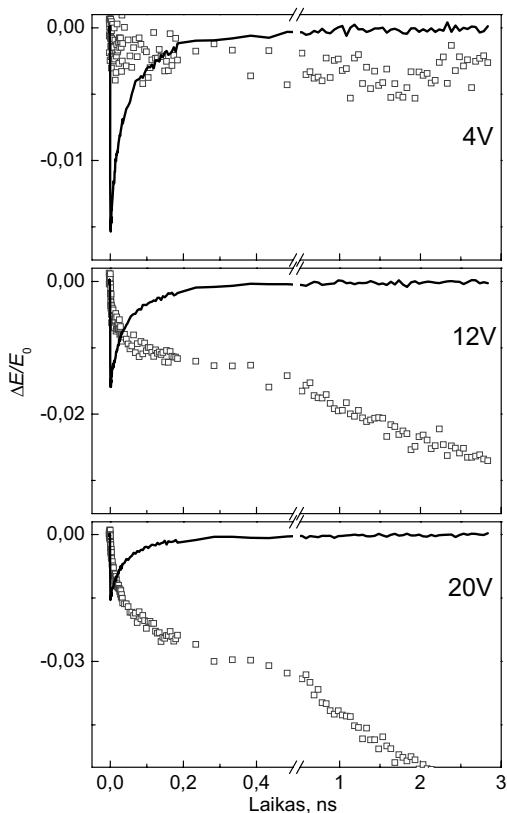
13 pav. Antrosios harmonikos intensyvumo kinetika PSF-BT bandinyje esant skirtingoms išorinės įtampos vertėms. Amplitudė normuota į antrosios harmonikos intensyvumą kada bandinys neveikiamas žadinančiu (460 nm bangos ilgio) impulsu.



14 pav. Elektrinio lauko dinamika MeLPPP polimero plėvelėje esant skirtingoms išorinės įtampos vertėms. Intarpe palyginti elektrinio lauko pokyčiai esant 4 V įtampai su skirtuminės sugerties kinetika ties 800 nm bangos ilgiu.

Norint pagal antrosios harmonikos intensyvumą spręsti apie krūvio pernašą šiuos matavimų rezultatus reikia transformuoti naudojant papildomą informaciją. 14 pav. parodyta elektrinio lauko dinamika MeLPPP bandinyje suskaičiuota remiantis sąryšiu tarp elektrinio lauko stiprio ir antrosios harmonikos intensyvumo ( $E \sim \sqrt{I_{2H}}$ ). Elektrinio lauko kinetika turi tas pačias savybes kaip ir antrosios harmonikos kinetika. Esant mažoms įtampoms po pradinio

sumažėjimo laukas atsistato, o esant didesnėms įtampoms, laukas monotoniškai silpsta bėgant laikui.

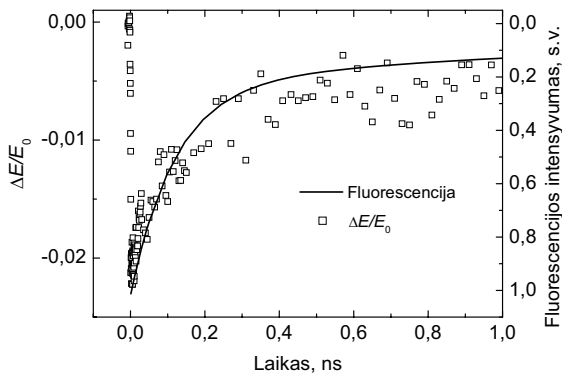


15 pav. Eksitonų polarizacijos (linijos) ir krūvininkų dreifo (taškai) indėliai į elektrinio lauko pokyčius polimero MeLPPP plėvelėje esant skirtingoms išorinėms įtampoms.

Vienu metu su antrosios harmonikos kinetikomis MeLPPP bandinyje buvo registruojama skirtuminė sugertis (14 pav. intarpas) ties 800 nm bangos ilgiu, kur, kaip žinoma [18], sugeria eksitonai. Ties šiuo bangos ilgiu stebima indukuota sugertis, kuri atsiranda per laiko trukmę mažesnę nei aparatūros laikinė skyra. Vėliau ši indukuota sugertis gęsta su charakteringa kelių dešimčių pikosekundžių laiko konstanta. Tai atspindi eksitonų koncentracijos mažėjimą dėl relaksacijos į pagrindinę būseną. Kaip parodyta 14 pav. intarpe skirtuminės sugerties kinetika ir elektrinio lauko kitimas esant keturių voltų įtampai atkartoja vienas kitą. Šiuo atveju elektrinio

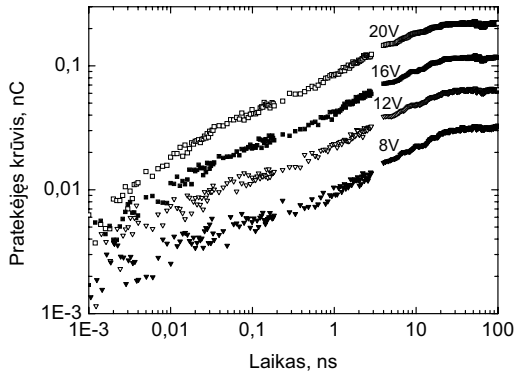
lauko sumažėjimas yra proporcingas eksitonų koncentracijai, dėl to jis yra priskiriamas eksitonų poliarizacijai. Didinant įtampą (lauką) eksitonų poliarizacijos indėlis į elektrinio lauko pokytį yra proporcingas įtampos padidėjimui. Tuo remiantis galima išskirti lauko pokytį į dvi dedamąsias – eksitonų poliarizacijos ir krūvininkų dreifo (15 pav.). Esant santykinai silpnam laukui dominuoja eksitonų indėlis, kuris bėgant laikui mažėja dėl relaksacijos į pagrindinę būseną. Didinat lauko stiprį pradeda reikštis krūvininkų indėlis, kadangi tada susidaro daugiau laisvų krūvininkų ir jie stipresniame išoriniame lauke juda greičiau. Bėgant laikui dėl krūvininkų dreifo laukas pastoviai mažėja. Galiausiai esant pakankamai stipriam elektriniam laukui krūvininkų dreifas didžiąja dalimi ir lemia lauko pokyčius.

PSF-BT polimere nėra išskirtinės spektrinės srities kur sugertų išskirtinai eksitonai, jų sugertis persikloja su krūvininkų sugertimi, dėl to skirtuminė sugertis yra netinkama įvertinti eksitonų koncentracijai, taip kaip MeLPPP polimero atveju. Buvo padaryta prielaida, kad eksitonų koncentraciją atspindi fluorescencijos intensyvumas, nors ji ir nėra visiškai teisinga PSF-BT polimerui. 16 pav. parodyta fluorescencijos gesimo kinetika ir elektrinio lauko pokyčiai suskaičiuoti pagal antrosios harmonikos intensyvumo duomenis, kai išorinė įtampa yra 2 V. Čia elektrinio lauko pokytis atitinka eksitonų koncentraciją dėl to, kad yra sukeltas pastarųjų poliarizacijos. Krūvininkų dreifo poveikis pasireiškia tik esant didesnėms įtampoms. Kaip ir MeLPPP atveju, eksitonų poliarizacijos indėlis į elektrinio lauko pokyčius buvo atskirtas nuo krūvininkų dreifo indėlio.



16 pav. Fluorescencijos gesimo kinetika ties bangos ilgiu atitinkančiu fluorescencijos juostos maksimumą ir elektrinio lauko pokyčiai PSF-BT bandinyje esant 2 V išorinei įtampai.

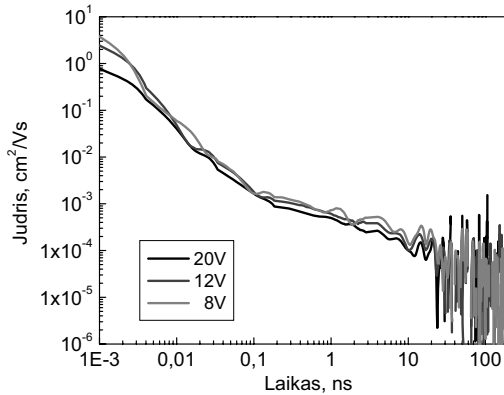
Elektrinio lauko pokytis parodo bandiniu pratekėjusį krūvio kiekį. Žinant bandinio talpą ji galima nesunkiai suskaičiuoti ( $\Delta q = C \cdot \Delta E$ ). Atmetus eksitonų poliarizacijos indėlį į lauko pokytį gaunamas fotosrovės perneštas krūvis. Faktiškai, tas pats dydis išmatuojamas integraliniu lėkio trukmės metodu. 17 pav. vaizduoja MeLPPP bandiniu pratekėjusio krūvio priklausomybę nuo laiko. Pradžia iki trijų pikosekundžių (tai atitinka optinės vėlinimo linijos ilgį) yra išmatuota TREFISH metodu, o tolimesnė dalis yra integruotos fotosrovės matavimo rezultatas. Pratekėjęs krūvio kiekis pasiekia maksimalią vertę po kelių dešimčių nanosekundžių ir toliau nebedidėja. Tai rodo, kad iki to laiko didžioji dalis krūvininkų pasiekė elektrodus. Didinant išorinę įtampą didėja ir fotosrovės perneštas krūvis. Taip yra dėl to, kad krūvininkų fotogeneracija priklauso nuo išorinio lauko: kuo stipresnis laukas tuo daugiau krūvininkų sugeneruojama.



17 pav. MeLPPP bandiniu pratekėjusio krūvio priklausomybė nuo laiko praėjusio po sužadavimo šviesos impulsu esant skirtingoms išorinės įtampos vertėms. Pradinė dalis iki 3 ps išmatuota TREFISH metodu, o tolimesnė integralinio režimo lėkio trukmės metodu.

Žinant pratekėjusio krūvio ir krūvininkų koncentracijos priklausomybę nuo laiko galima suskaičiuoti vidutinį krūvininkų nueitą kelią. Krūvininkų koncentracija buvo įvertinta pagal maksimalią pratekėjusio krūvio vertę. Buvo įskaitytas krūvininkų išsiurbimas bėgant laikui. Dėl mažo bandinių optinio tankio krūvininkai buvo beveik homogeniškai generuojami visame polimero tūryje. Taip pat buvo įskaitytas ir pradinis krūvininkų koncentracijos augimas dėl generacijos. Kaip parodyta [16], laisvi krūvininkai MeLPPP susidaro ne tik žadinančio impulso veikimo metu, bet ir praėjus kuriam laikui po optinio sužadavimo. Gavus vidutinio krūvininkų nueito kelio priklausomybę nuo laiko, remiantis apibrėžimu ( $\mu = E^{-1} \cdot \langle I(t) \rangle'$ ) buvo suskaičiuotas krūvininkų judris (18 pav.). Paaiškėjo, kad judris labai priklauso nuo laiko. Judrio

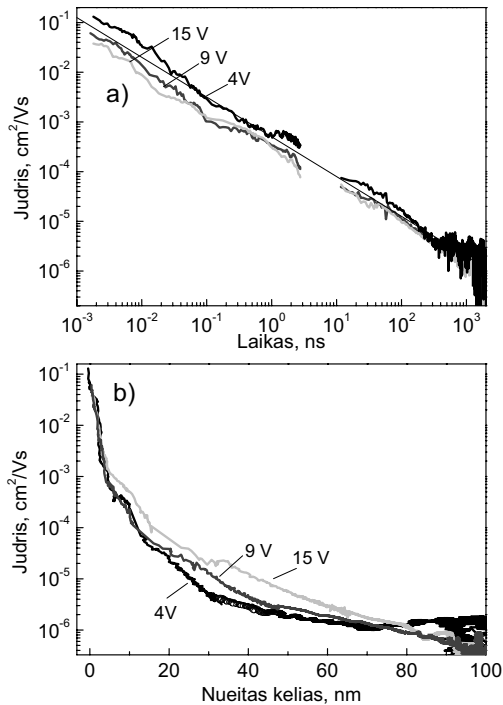
kitimą laike galima padalinti į du intervalus, maždaug iki šimto pikosekundžių judris mažėja kaip laipsninė laiko funkcija su laipsnio rodikliu -1,5. Vėliau judris ima silpniau priklausyti nuo laiko. Iki šimto pikosekundžių veikiausiai vyksta



18 pav. Šviesa sugeneruotų krūvininkų judrio priklausomybė nuo laiko MeLPPP polimere esant skirtingoms išorinėms įtampoms.

nestacionari krūvininkų pernaša, kurios metu krūvininkai juda viena polimero grandine ar konjuguotais polimero grandinės segmentais. Konjuguotųjų polimerų plėvelės pasižymi struktūrine hierarchija. Polimerinė plėvelė yra sudaryta iš atskirų polimerinių grandinių, kurios, savo ruožtu, yra padalintos į konjuguotus segmentus. Polimerinė grandinė plėvelėje nėra tiesi, ji turi mechaninių defektų: užlenkimų, susukimų, kurie dalina grandinę į konjuguotus segmentus. Krūvininkų judėjimas konjuguotu segmentu ar viena grandine veikiausiai yra žymiai greitesnis nei tuo atveju, kai krūvininkams reikia peršokti į kitą grandinę dėl to, kad pastaruoju atveju banginių funkcijų sankloda yra žymiai mažesnė. Vėliau, nanosekundinėje laiko skalėje, krūvininkų judėjimas yra panašus į stacionarią pernašą, kuri stebima mikrometrų storio bandiniuose lėčio trukmės matavimais. Dėl mažo plėvelės storio ( $\approx 100\text{nm}$ ) nestebimas nuo laiko nepriklausantis judris, bet gauta judrio vertė  $10^{-3} \div 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gerai dera su skylių judrio verte nustatyta  $1 \mu\text{m}$  storio bandiniuose kambario temperatūroje [19]. Po dešimčių nanosekundžių matomas triukšmas yra susijęs su eksperimentinių duomenų laikinės išvestinės skaičiavimu, kuomet tolydžiai mažėjančią fotosrovę kuria iš prilipimo būsenų išsilaisvinantys krūvininkai. Tuomet, skaičiavimo procedūra formaliai duoda judrio vertę, nors vargu ar jam galima suteikti įprastinę prasmę. Reikia pabrėžti, kad čia pateiktos krūvininkų judrio vertės yra vidutinės, neišskiriant nei skylių, nei elektronų.

Laipsniškas judrio mažėjimas dera su ankstesnių tyrimų rezultatais. Naudojant dinaminį Štarko poslinkį buvo parodyta, kad MeLPPP polimere krūvininkai atskiriami mažesniu atstumu nei vienas nanometras ir toliau juda staigiai mažėjančiu greičiu [16]. Matuojant mikrobangų sugertį (šiuo atveju krūvininkų judėjimas vyksta tik labai trumpu atstumu išilgai polimero grandinės) buvo nustatyta, kad judris MeLPPP tirpaluose siekia  $600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [13]. Vis gi, kaip matyti iš 18 pav., net pradinė šiame darbe gauta judrio vertė yra dviem eilėm mažesnė už tokį rezultatą.



19 pav. Šviesa sugeneruotų krūvininkų judrio priklausomybė nuo laiko PSF-BT polimere esant skirtingoms išorinėms įtampoms ir judrio priklausomybė nuo vidutinio krūvininkų nueito kelio.

Iš esmės, pagal tokią pačią procedūrą buvo suskaičiuotas judris ir PSF-BT polimere (19a pav.). Laike ištesta krūvininkų generacija buvo įskaityta pagal 4-tame skyriuje pateiktus duomenis. Judris sumažėja nuo  $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  iki maždaug  $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  per laiko trukmę nuo vienos pikosekundės iki šimtų nanosekundžių po sužadavimo. Laipsninė funkcija (laipsnio



rodiklis -0,8) gerai aprašo judrio laikinę priklausomybę visoje laiko skalėje, nuo optinio sužadavimo iki krūvininkų išsiurbimo elektrodais. Lėkimo trukmės metodu įvertintas elektronų judris PSF-BT polimere yra  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , o skylių -  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Tikriausiai, mažas judris vėlesniuose laikuose atspindi skylių judėjimą, kai greičiau judantys elektronai jau būna išsiurbti iš bandinio.

Judrio kitimą laike sunku tiesiogiai susieti su polimerinės plėvelės morfologija, tą lengviau padaryti, nagrinėjant judrio priklausomybę nuo krūvininkų nueito kelio (19b pav.). Krūvininkai pirmus penkis nanometrus įveikia per 100 ps, tuo tarpu jų judris yra didelis ( $10^{-1} \div 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), bet staigiai mažėja. Nuo penkių iki trisdešimties nanometrų judris siekia  $10^{-3} \div 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Judris nukrenta žemiau  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  po 30÷50 nanometrų nueito kelio. Tai yra žemiau nei stacionari skylių judrio vertė, kas, matyt, yra susiję su likusių bandinyje skylių išsilaisvinimu iš prilipimo būsenų.

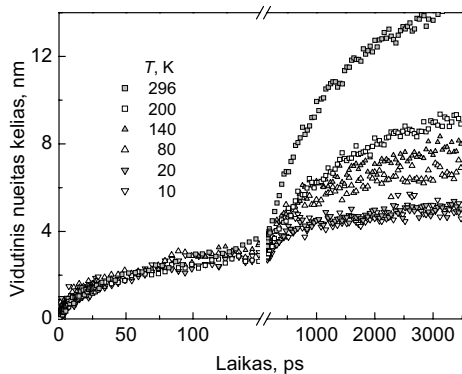
Relaksacija sistemoje, kurioje būsenų tankis aprašomas Gauso skirstiniu, buvo nagrinėjama teoriškai [20]. Buvo parodyta, kad difuzijos koeficientas, kurį su judriu sieja Einšteino sąryšis, greičiau mažėja dėl relaksacijos į žemesnės energijos būsenas tose medžiagose, kuriose energinė netvarka didesnė. Priešingas reiškinys yra stebimas, jei lyginama judrio dinamika MeLPPP ir PSF-BT polimeruose. Energinė netvarka MeLPPP polimere dėl kopėtėlių tipo struktūros yra žymiai mažesnė lyginant su PSF-BT polimeru. Šiuose polimeruose Gauso skirstinių pusplėčiai yra atitinkamai  $\sigma = 40 \div 50 \text{ meV}$  ir  $\sigma \approx 120 \text{ meV}$ . MeLPPP polimere pirmas 100 ps judris mažėja staigiau nei PSF-BT polimere. Tai rodo, kad vien tik relaksacija į žemesnės energijos būsenas negali paaiškinti judrio dinamikos, judrio mažėjimas turi būti susijęs su polimero struktūrine hierarchija.

Panaudojant *TREFISH* metodą buvo nustatyta fotogeneruoto krūvio pernašos dinamika MeLPPP ir PSF-BT polimeruose. Įvertinus ir eliminavus eksitonų poliarizacijos indėlį į elektrinio lauko pokyčius buvo suskaičiuotas krūvininkų judris šiuose polimeruose. Gauta, kad krūvio judris iškart po sužadavimo šviesos impulso yra keliomis eilėmis didesnis už stacionarią judrio vertę ir bėgant laikui mažėja.

## **6 Skyrius.** Temperatūros ir polimerinės plėvelės struktūros poveikis krūvio pernašai

Krūvininkų pernaša netvarkiose organinėse medžiagose yra termiškai aktyvuotas procesas. Siekiant išaiškinti krūvininkų judrio dinamikos prigimtį *TREFISH* metodu buvo pažiūrėta kaip skiriasi krūvio pernašos dėsningumai skirtingos struktūros plėvelėse ir kokią įtaką šiam vyksmui daro temperatūra.

Pagal antrosios harmonikos intensyvumo kinetikas PSF-BT bandinyje skirtingose temperatūrose buvo suskaičiuota vidutinio krūvininkų nueito kelio priklausomybė nuo laiko (20 pav.). Skaičiavimo metodika, iš esmės, nesiskyrė nuo aprašytos penktame skyriuje. Vienintelis skirtumas yra susijęs su žadinančio šviesos impulso sukurto krūvininkų skaičiaus nustatymu. Fotosrovės elektriniais matavimais žemose temperatūrose negalima pasikliauti, kadangi dalis sugeneruotų krūvininkų lieka neišsiurbti iš bandinio. Dėl to buvo remiamasi fotosrovės matavimais kambario temperatūroje ir krūvininkų generacijos efektyvumo priklausomybe nuo temperatūros (žr. ketvirtą skyrių).

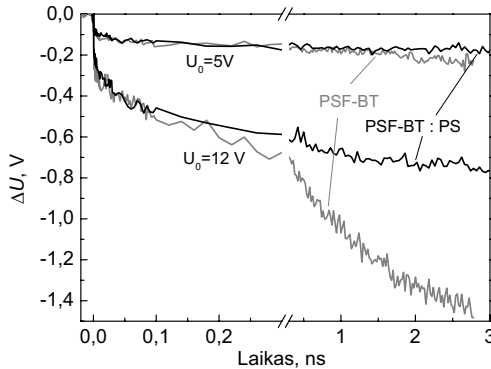


20 pav. Šviesa sugeneruotų krūvininkų nueito kelio priklausomybė nuo laiko praėjusio po sužadavimo, esant skirtingoms temperatūroms.

Pirmą šimtą pikosekundžių krūvininkų judėjimas nepriklauso nuo temperatūros. Vėliau pernaša jau yra termiškai aktyvuota, kambario temperatūroje po 3,5 nanosekundės krūvininkai jau būna įveikę trečdalį kelio link elektrodų. Žemesnėse temperatūrose judėjimas lėtėja, žeminant temperatūrą nuo kambario iki aštuoniasdešimt kelvinų vidutinis nueitas kelias palaipsniui mažėja. Esant dešimties ir dvidešimties kelvinų temperatūrai judėjimas visame išmatuotame laiko intervale nebeprisklauso nuo temperatūros.

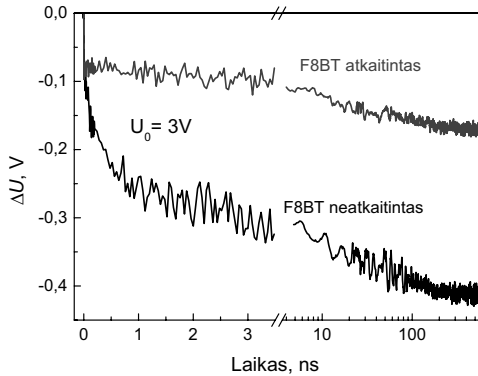
Subnanosekundinėje laiko skalėje nuo temperatūros nepriklausantis judėjimas gali būti susijęs su energine relaksacija krūvininkams užimant žemesnės energijos būsenas. Dėl to pradžioje judėjimas gali nepriklausyti nuo temperatūros. Toks paaiškinimas iš pirmo žvilgsnio priimtinas, bet jis neatsižvelgia į polimerinės plėvelės struktūrinę hierarchiją, kuri neabejotinai daro įtaką krūvio pernašai trumpais atstumais. Darant prielaidą, kad nuo temperatūros nepriklausantis judėjimas vyksta viena grandine, šios fazės metu krūvininkų nueitas trijų

nanometrų kelias atrodo per trumpas. Tačiau reikia turėti galvoje, kad šis atstumas yra tik projekcija į išorinio lauko kryptį, be to, kaip buvo parodyta trečiame ir ketvirtame skyriuose, skylės tampa lokalizuotos ir, tikėtina, yra nejudrios jau pikosekundinėje laiko skalėje. Taigi, iš tikro elektronų nueitas kelias turėtų būti daugiau nei dvigubai didesnis. Kita vertus atmesti energinės relaksacijos įtakos irgi negalima. Žemoje temperatūroje (10÷20K) krūvio pernaša vyksta tuneliavimo būdu.



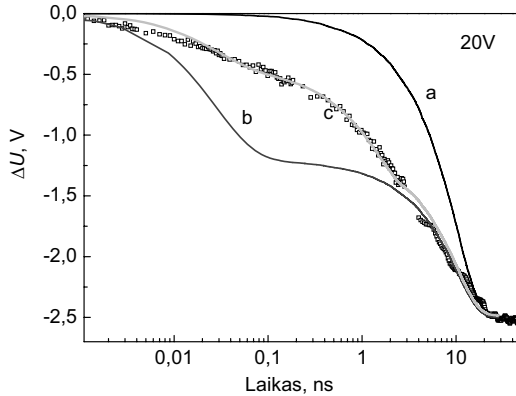
21 pav. Elektrinio lauko dinamika plėvelėje iš nelaidžios polistireno matricos, į kurią įterpta 10% PSF-BT polimero, ir gryno PSF-BT plėvelėje kai išorinė prie bandinio prijungta įtampa 5 V ir 12 V. Žadinimo intensyvumas nevienodas, parinktas taip, kad būtų kompensuotas bandinių optinių tankių skirtumas.

21 pav. vaizduoja įtampos (elektrinio lauko) kitimą išmatuotą TREFISH metodu gryno PSF-BT polimero bandinyje ir bandinyje kuriame PSF-BT grandinės yra įterptos į nelaidžią polistireno matricą. Matricoje polimerinės grandinės nesusisiekia, dėl to negalima krūvininkų pernaša iš vienos polimero grandinės į kitą, šiuo atveju krūvininkų judėjimas galimas tik viena grandine. Siekiant palyginti krūvio pernašą šiuose bandiniuose įtampos pokytis puikiai tinka, nes jis tiesiogiai atspindi krūvininkų judėjimą. Pradinis įtampos kritimas pirmus kelis šimtus pikosekundžių abiejuose bandiniuose yra gana panašus ir tik nanosekundinėje laiko skalėje išryškėja skirtumai. Gryno polimero bandinyje įtampa krenta ir toliau, o nelaidžiame, kaip ir turėtų būti, įtampos kritimas sustoja. Tai rodo, kad pradinis greitas krūvininkų judėjimas vyksta viena polimerine grandine.



22 pav. Elektrinio lauko dinamika atkaitintame ir neatkaitintame F8BT polimero bandiniuose.

Siekiant dar labiau išryškinti pradinės pernašos vykstančios viena grandine svarbą buvo pažiūrėta kokia yra elektrinio lauko dinamika polimerinėje plėvelėje, kurioje tokio pobūdžio pernaša negalima dėl struktūrinių plėvelės ypatybių. Tuo tikslu pasitarnavo F8BT polimeras, kadangi šis polimeras pasižymi skystakristalinėmis savybėmis ir tuo pasinaudojant galima gauti skirtingos struktūros plėveles. Liejimo būdu pagaminta polimerinė plėvelė yra amorfinė, tačiau pašildžius ją ant specialiai paruošto pagrindo iki  $160\pm 180\text{ }^{\circ}\text{C}$  polimero grandinės orientuojasi viena kryptimi lygiagrečiai pagrindo plokštumai. Kaip matyti 22 pav. atkaitintame bandinyje įtampos kritimas subnanosekundinėje laiko skalėje yra daug lėtesnis nei neatkaitintame bandinyje, tačiau vėliau, kaip rodo elektriniai matavimai abiejuose bandiniuose įtampa keičiasi gana panašiai. Toks rezultatas suprantamas, kadangi atkaitintoje plėvelėje polimero molekulės yra orientuotos statmenai išoriniam elektriniam laukui ir dėl to krūvininkų judėjimas neišvengiamai turi vykti šokinėjant tarp atskirų polimero grandinių, o šio vyksmo sparta, kaip minėta aukščiau, yra lėtesnė lyginant su judėjimu viena grandine. Tuo tarpu neatkaitintoje plėvelėje dalis polimero grandinių yra orientuotos išilgai elektriniam laukui.

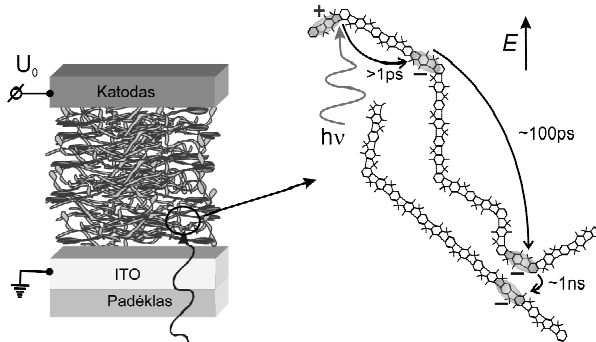


23 pav. Eksperimentiškai išmatuotas (taškai) įtampos pokytis dėl krūvininkų dreifo polimero MeLPPP plėvelėje esant prijungtai 20 V išorinei įtampai, pradinė dalis iki 3 ns gauta TREFISH metodu. Kreivė (a) yra skaičiavimų pagal Gausinės netvarkos modelį rezultatas. Kreivės (b) ir (c) gautos modifikavus Gausinės netvarkos modelį.

Siekiant geriau suprasti krūvio pernašos dinamikos priežastis, pernaša buvo modeliuojama taikant Gausinės netvarkos modelį [9] ir rezultatas lyginamas su eksperimentiniais duomenimis gautais MeLPPP polimerui. Gausinės netvarkos modelyje tariama, kad krūvio pernaša vyksta krūvininkams šokinėjant tarp lokalizuotų būsenų, kurių energijos aprašomos Gauso skirstiniu. Analitinis tokio uždavinio sprendimas negalimas, todėl yra naudojamas Monte Karlo metodas. Šuolių tikimybių įvertinimui buvo taikoma taip vadinama Miller-Abrahams [21] išraiška. Modeliavimo procedūra ir įvedamų parametrų (energinės netvarkos, atstumo tarp gretimų lokalizuotų būsenų) tinkamumas buvo patikrinti simuliuojant krūvininkų judėjimą storose ( $>1\mu\text{m}$ ) plėvelėse. Gauti pernašos dinamikos modeliavimo rezultatai nesiderino su eksperimentiniais duomenimis (23 pav. kreivė a). Laiko intervale iki dešimties nanosekundžių, modeliavimo rezultatas rodė lėtesnį judėjimą nei užregistruotas eksperimentiškai. Tuomet modelis buvo modifikuotas tariant, kad įvyksta staigus krūvininkų porų atskyrimas 25 nm atstumu, o toliau judėjimas tęsiasi pagal Gausinės netvarkos modelį (23 pav. kreivė b). Šiuo atveju buvo gaunamas greitesnis judėjimas nei turėtų būti. 23 pav. kreivė c vaizduoja situaciją kaip vyksta pradinis krūvininkų atskyrimas 10 nm atstumu ir dar 15 nm krūvininkai juda dešimt kartų didesniu greičiu nei vykstant stacionariam judėjimui. Tuomet gaunamas puikus sutapimas su eksperimentiniais duomenimis.

Iš eksperimentinių duomenų, gautų skirtingos struktūros plėvelėse ir turint galvoje modeliavimo rezultatus susidaro vaizdas, kad krūvininkų judėjimas yra daugialypis,

susidedantis iš greito judėjimo konjuguotu polimero segmentu, lėtesnio judėjimo viena polimero grandine ir lėto šokavimo tarp atskirų polimero grandinių (žr. 24 pav.). Kuo storesnė polimerinė plėvelė, tuo silpniau turi pasireikšti pradinis greitas judėjimas. Makroskopinę pernašą lemia lėčiausias vyksmas – stochastinis šokavimas tarp atskirų polimerinių grandinių.



24 pav. Krūvininkų pernašos mechanizmo konjuguotųjų polimerų plėvelėse schema.

### Pagrindinės išvados

1. Sužadintos būsenos relaksacija PSF-BT kopolimere yra sudėtinga. Dėl menkos HOMO ir LUMO orbitalių erdvinės sanklodos HOMO orbitalė nedalyvauja sugeriant šviesos kvantą. Per 1 ps po sužadavimo, vykstant elektrono pernašai iš šoninės fluoreno grupės į pagrindinę grandinę, susiformuoja krūvio pernašos (*charge transfer-CT*) eksitonas turintis mažą šuolio į pagrindinę būseną dipolinį momentą. Toliau sekanti konformacinė CT eksitono stabilizacija dar labiau sumažina šuolio dipolinį momentą. Šie vyksmai lemia neeksponentinį fluorescencijos gesimą, bet tuo pačiu pailgina sužadintos būsenos gyvavimo trukmę iki dešimčių nanosekundžių. CT eksitono formavimasis kelis kartus sumažina fluorescencijos kvantinį našumą lyginant su F8BT polimeru.

2. Išorinis elektrinis laukas padeda singuletiniams eksitonams efektyviai disocijuoti į krūvininkų poras PSF-BT polimere. Esant  $10^6 \text{V/cm}$  stiprio elektriniam laukui galima išskirti tris krūvininkų generacijos stadijas: ultrasparčios (iki 1ps) stadijos metu sukuriama daugiau nei 50% visu krūvininkų, subnanosekundinės stadijos – 20÷30%. Krūvininkai taip pat gali susidaryti tol kol gyvuoja sužadintoji būseną, vykstant termiškai aktyvuotai eksitonų migracijai link disociacijos centrų, jos indėlis gali siekti iki 10%.

3. TREFISH metodas įgalina išmatuoti elektrinio lauko dinamiką polimerinėse plėvelėse. Šį metodą galima taikyti visiems konjuguotiems polimerams. Naudojantis TREFISH matavimų rezultatais ir turint papildomą informaciją apie eksitonų ir sugeneruotų krūvininkų koncentracijų kitimą laike galima įvertinti fotogeneruotų krūvininkų dreifą pikosekundinėje laiko skalėje: suskaičiuoti krūvininkų judrį ir jo kitimą bėgant laikui.

4. Nustatyta, kad neutralių sužadinių – eksitonų poliarizacija išoriniame elektriniame lauke sukuria slinkties srovę ir keičia elektrinio lauko stiprį MeLPPP ir PSF-BT polimerų plėvelėse. Eksitonų poliarizacijos indėlis dominuoja kai lauko stipris yra mažesnis nei  $10^5$  V/cm ir mažėja bėgant laikui dėl vykstančios relaksacijos į pagrindinę būseną. Elektrinio lauko dinamika esant stipresniam elektriniam laukui didžiąja dalimi yra nulemta fotogeneruotų krūvininkų dreifo, kadangi tuomet yra efektyvesnė krūvininkų generacija ir spartesnis jų dreifas.

5. Fotogeneruotų krūvininkų judris po sužadavimo bėgant laikui smarkiai keičiasi – mažėja. Palyginus krūvininkų judėjimą skirtingos energinės netvarkos ir skirtingos struktūros konjuguotųjų polimerų plėvelėse, o taip pat plėvelėje, kurioje polimero molekulės įterptos į nelaidžią matricą ir remiantis Monte Karlo modeliavimų rezultatais, nustatyta, kad krūvininkų judėjimas konjuguotuose polimeruose yra daugialypis. Pradinė greita pernaša atitinka krūvininkų judėjimą viena polimero grandine ar konjuguotais polimero grandinės segmentais. Lėčiausia krūvininkų pernašos fazė vyksta jiems stochastiškai šokuojant tarp atskirų polimero grandinių, šis vyksmas lemia krūvio pernašą makroskopinių matmenų skalėje, bet ne dešimčių nanometrų atstumu.

6. Pradinis fotogeneruotų krūvininkų judėjimas polimere PSF-BT nepriklauso nuo temperatūros, tačiau po maždaug 100 ps arba krūvininkams vidutiniškai įveikus kelių nanometrų kelia judėjimas tampa termiškai aktyvuotas. Veikiausiai nuo temperatūros nepriklausanti pernaša yra susijusi su energine relaksacija krūvininkams migruojant ir užimant žemesnės energijos būsenas, o taip pat su krūvininkų judėjimu viena polimerine grandine.

## Literatūra

---

- <sup>1</sup> S. Juršėnas, *Organinės optoelektronikos prietaisai*, Vilnius, (2007).
- <sup>2</sup> G. Lanzani (Ed.), *Photophysics of Molecular Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2006).
- <sup>3</sup> D. C. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rohjan, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker, and K. Meerholz, *Nature*, **421**, 829 (2003).
- <sup>4</sup> B. K. Yap, R. D. Xia, M. Campoy-Quiles, P. N. Stavrinou, and D. D. C. Bradley, *Nature Mater.*, **7**, 376 (2008).
- <sup>5</sup> C. R. McNeill, J. J. M., Halls, R. Wilson, G. L. Whiting, S. Berkebile, M. G. Ramsey, R. H. Friend, and N. C. Greenham, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 2309 (2008).
- <sup>6</sup> T. P. I. Saragi, T. Spehr, A. Siebert, Th. Fuhrmann-Lieker, and J. Salbeck, *Chem. Rev.*, **107**, 1011 (2007).
- <sup>7</sup> Y. Wu, J. Zhang, Z. Fei, and Z. Bo, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7192 (2008).
- <sup>8</sup> D. Hertel, and H. Bässler, *Chem. Phys. Chem*, **9**, 666 (2008).
- <sup>9</sup> H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. B*, **175**, 15 (1993).
- <sup>10</sup> V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. Bredas, *Chem. Rev.*, **107**, 926 (2007).
- <sup>11</sup> J. W. van der Horst, P. A. Bobbert, M. A. J. Michels, and H. Bässler, *J. Chem. Phys.*, **114**, 6950 (2001).
- <sup>12</sup> F. Dubin, R. Melet, T. Barisien, R. Grousson, L. Legrand, M. Schott, and V. Voliotis, *Nature Phys.*, **2**, 32 (2005).
- <sup>13</sup> P. Prins, F. C. Grozema, J. M. Schins, S. Patil, U. Scherf, and L. D. A. Siebbeles, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 146601 (2006).
- <sup>14</sup> Ch. Bosshard, G. Knöpfle, P. Pretre, and P. Günter, *J. Appl. Phys.*, **71**, 1594 (1992).
- <sup>15</sup> Y. D. Glinka, T.V. Shahbazyan, I. E. Perakis, N. H. Tolc, X. Liu, Y. Sasaki, and J. K. Furdyna, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3717 (2002).
- <sup>16</sup> Gulbinas, V. Y. Zaushitsyn, V. Sundström, D. Hertel, H. Bässler, and A. Yartsev, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 107401 (2002).
- <sup>17</sup> S. I. Hintschich, C. Rothe, S. M. King, S. J. Clark, and A. P. Monkman, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 16300 (2008).
- <sup>18</sup> G. Cerulo, S. Stagira, M. Nisoli, S. De Silvestri, G. Lanzani, G. Kranzelbinder, W. Groupner, and G. Leising, *Phys. Rev. B*, **57**, 1280, (1998).
- <sup>19</sup> D. Hertel, H. Bässler, U. Scherf, H. H. Hörhold, *J. Chem. Phys.*, **110**, 9214 (1999).
- <sup>20</sup> B. Movaghar, M. Grünwald, B. Ries, H. Bässler, D. Würtz, *Phys. Rev. B*, **33**, 5545 (1986).
- <sup>21</sup> A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.*, **120**, 745 (1960).



---

**Publikacijos disertacijos tema:**

[A1] A. Devižis, K. Meerholz, D. Hertel, V. Gulbinas, “Hierarchical charge carrier motion in conjugated polymers”, *Chem. Phys. Lett.*, **498**, 302 (2010).

[A2] A. Devižis, K. Meerholz, D. Hertel, V. Gulbinas, “Ultrafast charge carrier mobility dynamics in poly(spirobifluorene-co-benzothiadiazole):Influence of temperature on initial transport”, *Phys. Rev. B*, **82**, 155204 (2010).

[A3] A. Devižis, A. Serbenta, D. Peckus, A. Thiessen, R. Alle, D. Hertel, V. Gulbinas, „Electric field assisted charge carrier photogeneration in poly(spirobifluorene-co-benzothiadiazole)”, *J. Chem. Phys.*, **133**, 164904 (2010).

[A4] A. Devižis, A. Serbenta, K. Meerholz, D. Hertel, V. Gulbinas “Ultrafast Dynamics of Carrier Mobility in a Conjugated Polymer Probed at Molecular and Microscopic Length Scales“, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 027404 (2009).

[A5] A. Devižis, A. Serbenta, K. Meerholz, D. Hertel, V. Gulbinas “Excited state relaxation in poly(spirobifluorene-co-benzothiadiazole) films“, *J. Chem. Phys.*, **131**, 104902 (2009).

[A6] A. Devižis, A. Serbenta, D. Hertel and V. Gulbinas „Exciton and Polaron Contributions to Photocurrent in MeLPPP on a Picosecond Time Scale“ *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **496**, 16 (2008).

---

## Summary

Conjugated polymers are promising candidates for applications in all kinds of organic optoelectronic devices: OLEDs, organic field-effect transistors (OFETs) and organic photovoltaic cells. Charge carrier mobility is one of the crucial parameters that determine applicability of organic semiconductors. Despite record breaking bulk mobilities above  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  in single crystalline organic materials, polymers have characteristic mobilities of the order of  $10^{-2} \div 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Mobility values obtained for thick samples might not be sufficient to fully describe charge transport on the nano scale, such as in organic devices. Functional layers of these devices usually have a thickness of tens of nanometers. It is a challenge to probe charge transport on short distance and ultrafast time scale due to the lack of an appropriate experimental method. A novel experimental method for this purpose was developed in the course of this thesis in the laboratory of Molecular compound physics (Institute of Physics). It is based on time-resolved electric field-induced second harmonic generation (TREFISH).

The main goal of this work was to investigate transport features of photogenerated electrical charge by means of TREFISH technique in  $\pi$ -conjugated polymers. The main attention was focused on transport dynamics of the photogenerated charge carriers. Several **tasks** have been completed to achieve this goal. TREFISH measurement setup was implemented in the laboratory of Molecular compounds physics, and applicability of the method has been verified. Measurements were performed on three different model polymers: methyl substituted ladder-type poly(para-phenylene) (MeLPPP), poly(fluorene-co-benzothiadiazole) (F8BT) and poly(spirobifluorene-co-benzothiadiazole) (PSF-BT), having different morphological and chemical structure. Relaxation of the excited state and generation of the charge carriers in a new co-polymer PSF-BT have been determined as well. These findings provided complementary information for determination of charge transport properties from TREFISH measurement data. Temperature dependences were investigated for the examination of temperature-activated transport concept. Monte-Carlo computer simulations within the framework of Gaussian disorder model were performed to interpret motion of the electric charge carrier on short time and length scales.

It has been found that motion of photogenerated charge carriers in  $\pi$ -conjugated polymer films experiences rapid dynamics after excitation. Different time domains of charge transport were distinguished. Initial fast transport of photogenerated charge carriers corresponds to the carrier motion along the single polymer chain or conjugated segment of the polymer

---

chain. Slowest carrier motion phase is well described by the stochastic drift, which is attributed to interchain jumps and determines the macroscopic equilibrium mobility. Thus, the equilibrium mobility value is not applicable to the transport on nanometer scale up to tens of nanometers. In addition, transport of photogenerated charge carriers initially is temperature-independent in PSF-BT polymer. Turnover from temperature-independent to temperature-activated carrier drift takes place on the time scale of about hundred of picoseconds and at the average drift distance of several nanometers. This phenomenon is related to relaxation of the carrier energy within density of states (DOS) and intrachain carrier motion.

Dynamic behavior of the photogenerated charge carrier transport in  $\pi$ -conjugated polymers has been experimentally examined in detail for the first time. These findings provide knowledge about charge transport mechanisms in polymers. Also, they may give guidelines for the designers of organic electronic devices.

---

**Trumpos žinios apie autorių:**

Vardas, pavardė	Andrius Devižis
Gimimo data ir vieta	1979 m. sausio 2d., Vilnius
Adresas	Tverečiaus 10-22, Vilnius, Lietuva
Elektroninis paštas	<a href="mailto:devigy@ar.fi.lt">devigy@ar.fi.lt</a>
Išsilavinimas	1997 m. Svėdasų J. Timo-Vaižganto vid. mokykla, įgytas vidurinis išsilavinimas 2003 m. Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, įgytas bakalauro laipsnis 2006 m. Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, įgytas magistro laipsnis 2006-2010 Fizikos institutas, doktorantūros studijos